N° d'ordre : 217

Année : 1974

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Guy BERTHOLON

Licencié es-science

ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DU NOYAU PHÉNOLIQUE DANS LES RÉACTIONS D'ALCOYLATION ÉLECTROPHILES

soutenue le 25 février 1974
devant la Commission d'Examen

MM. J.-E. GERMAIN — Président

Ch. EYRAUD
O. CHALVET
R. PERRIN — Examinateurs

N° d'ordre : 217

Année : 1974

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Guy BERTHOLON

Licencié es-sciences

ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DU NOYAU PHÉNOLIQUE DANS LES RÉACTIONS D'ALCOYLATION ÉLECTROPHILES

soutenue le 25 février 1974
devant la Commission d'Examen

MM. J.-E. GERMAIN — Président

Ch. EYRAUD
O. CHALVET
R. PERRIN — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

U N I V E R S I T E C L A U D E B E R N A R D

L Y O N

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES	DIRECTEURS
U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale Lyon-Nord	M. le Professeur J.P. GARIN
U.E.R. médicale Lyon-Sud-Ouest	M. le Professeur J. ROBERT
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. le Professeur M. CARRAZ
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur A. MORGON
U.E.R. de Biologie humaine	M. le Professeur J.C. CZYBA
U.E.R. d'Education physique et sportive	M. le Professeur A. MILLON
U.E.R. des Sciences odontologiques	M. le Professeur R. VINCENT
Département de Mathématiques	M. le Professeur G. MAURY
U.E.R. de Physique	M. le Professeur R. UZAN
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur J. HUET
U.E.R. de Sciences de la Nature	M. le Professeur J. BRUN
U.E.R. de Sciences physiologiques	M. R. FONTANGES, Maître de Conféren
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie I	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie II	M. J. GALLET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544713_0036

A MA FEMME

A MES ENFANTS

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

A V A N T - P R O P O S

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur R. PERRIN, Docteur-ès-Sciences, au sein du Groupe de Recherches sur les Phénols, rattaché à la chaire de chimie industrielle.

Que Monsieur R. PERRIN trouve ici l'expression de nos sincères remerciements pour son aide constante et efficace. Il a su nous montrer l'importance de l'expérimentation en chimie-physique et nous obliger à approfondir sans cesse nos résultats et nos connaissances.

Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN a bien voulu accepter la charge d'examiner ce travail et d'assurer la présidence de notre jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre déférente reconnaissance. Une partie de ce travail trouve d'ailleurs ses origines dans des suggestions faites à notre équipe il y a quelques années.

Nos remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur C. EYRAUD pour la bienveillance constante qu'il nous a témoignée et pour avoir bien voulu accepter de participer à ce jury.

Nous tenons à exprimer nos plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur G. KLOPMAN de l'Université de Cleveland pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour la charge qu'il a acceptée en jugeant ce manuscrit. Les fructueuses discussions que nous avons eues sur la réactivité chimique nous ont permis de surmonter bien des difficultés.

Nous sommes heureux de témoigner à Monsieur O. CHALVET, Directeur de Recherches au C.N.R.S., notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et la bienveillance avec laquelle il a dirigé nos premiers pas dans la chimie théorique. Nous sommes très sensible à l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de juger ce travail.

Nous n'aurions garde d'oublier ceux avec qui ce travail a été réalisé au jour le jour : Madame VINCENT-FALQUET et Monsieur LAMARTINE au sein du Groupe de Recherches sur les Phénols, Messieurs C. DECORET et B. TINLAND qui ont su nous aider à pénétrer dans la voie parfois ardue des calculs théoriques, ainsi que tous ceux qui ont collaboré à la présentation de ce manuscrit.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION

CHAPITRE I - REACTIVITE EXPERIMENTALE DU NOYAU PHENOLIQUE 3

I - 1 - Introduction 4
I - 2 - Alcoylation du phénol 6

I - 2 - 1 - Travaux antérieurs 6
I - 2 - 2 - Travaux réalisés 7

I-2-2-1- Alcoylations effectuées en présence d'acide phosphorique 7
I-2-2-2- Alcoylations effectuées en présence de chlorure d'aluminium 15
I-2-2-3- Alcoylations effectuées en présence de trifluorure de bore 19

I - 3 - Alcoylation des méthylphenols et des ethylphenols 21

I - 3 - 1 - Travaux antérieurs 21
I - 3 - 2 - Travaux réalisés 23

I - 4 - Alcoylation des isopropylphénols 28

I - 4 - 1 - Travaux antérieurs 28
I - 4 - 2 - Travaux réalisés 29

I-4-2-1- Alcoylations effectuées en présence d'acide phosphorique 29
I-4-2-2- Alcoylations effectuées en présence de chlorure d'aluminium 30
I-4-2-3- Alcoylations effectuées en présence de fluorure de bore 31

I - 5 - Les isomérisations des alcoylphénols 32

I - 5 - 1 - Travaux antérieurs 32
I - 5 - 2 - Travaux réalisés 33

I-5-2-1- Transformation en présence d'acide phosphorique 33
I-5-2-2- Transformation en présence de chlorure d'aluminium et d'acide chlorhydrique 36

I - 6 - Conclusions 41

Pages

CHAPITRE II - ETUDE DES MECANISMES 47

II - 1 - La substitution électrophile aromatique 49

II - 1 - 1 - Les différents mécanismes 49
II - 1 - 2 - Complexes intermédiaires 51
II - 1 - 3 - L'état de transition 53
II - 1 - 4 - Les facteurs déterminant la nature de l'état de transition 57
II - 1 - 5 - Le mécanisme des isomérisations 59

II - 2 - Résultats expérimentaux et interprétation 61

II - 2 - 1 - Condensation en présence d'un acide protonique : l'acide phosphorique 62

II-2-1-1- Mise en évidence d'une entité active 62
II-2-1-2- Sélectivités inter et intramoléculaires 65

II - 2 - 2 - Condensation en présence d'un acide de Lewis: le chlorure d'aluminium 66

II-2-2-1- Evolution des réactions en fonction de la concentration en chlorure d'aluminium 66
II-2-2-2- Entités intervenant dans la réaction de condensation alcool - phénol en présence de chlorure d'aluminium 68
II-2-2-3- Comportement des entités réagissantes au cours de la réaction d'alcoylation 71
II-2-2-4- Conclusions 73

II - 2 - 3 - Comportement en milieu fortement acide des alcoylphenols ; leur protonation 74

II-2-3-1- Influence de la concentration 76
II-2-3-2- Influence de la température 78
II-2-3-3- Influence du milieu acide 78
II-2-3-4- Etude des spectres des phénols non substitués en para 81
II-2-3-5- Etude des spectres des phenols substitués en para 85

CHAPITRE III - ETUDE THEORIQUE DE LA REACTIVITE DU NOYAU PHENOLIQUE 89

III - 1 - Les différents types de réactivité 91
III - 2 - Etude par la mécanique ondulatoire 92

III - 2 - 1 - Les différentes approximations 92
III - 2 - 2 - Les facteurs ayant une influence sur la constante de vitesse 107
III - 2 - 3 - Les modèles de l'atat de transition 110

III-2-3-1- Le modèle de Wheland 110
III-2-3-2- La molécule isolée 111
III-2-3-3- Le modèle de la molécule perturbée 112
III-2-3-4- Le modèle à délocalisation 114

Pages

III-2 - 4 - Résultats 116

III-2-4-1- Modèle de Wheland 117
III-2-4-2- La molécule isolée 118
III-2-4-3- La molécule et le réactif 123

III - 2 - 5 - Discussion 136
III - 2 - 6 - Conclusion 138

III - 3 - La réactivité thermodynamique et la stabilité des alcoylphénols 139

III - 3 - 1 - Enthalpies libres de formation 140
III - 3 - 2 - La stabilité des alcoylphénols 142
III - 3 - 3 - Les réactions d'alcoylation des phénols 150
III - 3 - 4 - La stabilité des alcoylphénols et les réactions d'isomérisation 152

CONCLUSION 159

ANNEXES : 165
A-1 - Etude des travaux antérieurs concernant l'alcoylation des phénols 166

A - 1 - 1- Le phénol 167
A - 1 - 2 - Les méthyl et éthylphénols 172
A - 1 - 3 - Les isopropylphénols 177
A - 1 - 4 - Les tertiobutylphénols 178
A - 1 - 5 - Les isomérisations et les transalcoylations 179

A-2 - Conditions expérimentales des réactions d'alcoylation effectuées 183

A-3 - Les calculs de mécanique ondulatoire 199

A-4 - Séparation, purification, caractérisation et étude physicochimique des isopropylphénols 201

A - 4 - 1 - Introduction 201
A - 4 - 2 - Séparation, purification, caractérisation 201
A - 4 - 3 - Etude physicochimique 203

A-4-3-1- Propriétés thermodynamiques 203
A-4-3-2- Propriétés spectrales 209
A-4-3-3- Propriétés électriques 217

NOMENCLATURE ET SYMBOLISME 228

BIBLIOGRAPHIE 229

INTRODUCTION

Compte tenu de l'importance que présente l'obtention d'alcoylphénols à partir de phénols moins substitués, nous nous sommes attaché, dans ce travail, à déterminer par un ensemble de méthodes aussi bien expérimentales que théoriques la réactivité du noyau phénolique.

Dans la première partie, nous avons rassemblé les faits expérimentaux concernant les réactions de substitution électrophiles des hydrogènes du noyau phénolique par les groupes méthyle, éthyle, isopropyle et tertiobutyle. Les résultats obtenus sont gouvernés soit par un déterminisme cinétique, soit par un déterminisme thermodynamique. Dans les deux cas, des règles de sélectivité sont proposées. Nos propres travaux ont essentiellement porté sur les réactions d'isopropylation du phénol, des trois méthylphénols et de certains isopropylphénols. Les isopropylphénols obtenus, peu connus et en tout cas très mal caractérisés, ont fait l'objet d'une étude complète du point de vue physicochimique. Un certain nombre de ces produits peuvent d'ailleurs être considérés à l'heure actuelle comme des substances en voie de développement au stade industriel.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons étudié les mécanismes réactionnels propres à ces réactions ; nous avons été amené à déterminer des "entités actives" et des "entités réagissantes". Ainsi, l'acide pyrophosphorique est apparu comme une "entité active" de même que l'acide chlorhydrique dans les réactions effectuées en présence de chlorure d'aluminium. Etant donné que les agents alcoylants ont été étudiés dans les milieux acides très forts où ils forment des carbocations, nous avons été amené à déterminer également le comportement des alcoylphénols dans ces mêmes milieux. Il est montré, en particulier, que les phénols non substitués en para conduisent sélectivement à un ion arénium parahydroxysubstitué. De plus, les résultats obtenus donnent des indications sur la réaction du proton avec le noyau phénolique.

Enfin, dans la dernière partie de notre travail, nous avons appliqué au noyau phénolique les méthodes théoriques d'étude de la réactivité et de la stabilité. La confrontation des résultats gouvernés par le déterminisme cinétique avec ceux obtenus par l'application des calculs de la mécanique ondulatoire aux différents modèles de l'état de transition nous a permis d'approcher la nature de cet état dans les réactions d'alcoylation. L'étude thermodynamique de ces réactions et des produits obtenus montre l'intérêt de la fonction de PLANCK pour calculer les stabilités relatives des alcoylphénols. Dans l'ensemble, nous verrons que nous obtenons un excellent accord entre les résultats expérimentaux et ceux calculés théoriquement.

chapitre 1

REACTIVITE EXPERIMENTALE DU NOYAU PHENOLIQUE

CHAPITRE I

REACTIVITE EXPERIMENTALE DU NOYAU PHENOLIQUE

I - 1 - INTRODUCTION.

Les faits expérimentaux que nous avons cherché à comparer et à ordonner concernent essentiellement les réactions de substitution électrophile des hydrogènes du noyau phénolique par les groupes méthyle, éthyle, isopropyle et tertiobutyle ainsi que les réactions d'isomérisation et de transalcoylation des phénols obtenus. Ces réactions peuvent être considérées comme des réactions de FRIEDEL et CRAFTS, conformément à la définition de telles réactions donnée par G.A. OLAH (1). Cet auteur regroupe en effet sous le nom de réaction de FRIEDEL et CRAFTS les réactions de substitution, isomérisation, élimination, cracking, polymérisation et addition qui se produisent sous l'influence catalytique d'un acide protonique ou d'un acide de Lewis, avec ou sans cocatalyseur. Les acides protoniques que nous avons employés sont l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide pyrophosphorique, l'acide sulfurique ainsi que des acides très forts, récemment disponibles, tels que l'acide fluorosulfonique et l'acide trifluorométhanesulfonique ; comme acides de Lewis, nous avons utilisé le chlorure d'aluminium et le fluorure de bore. L'étude avec le groupe isopropyle qui était peu avancée et qui nous a conduit à de nouveaux phénols a été particulièrement détaillée. Nous nous sommes notamment attaché à préciser les conditions exactes de réaction ainsi que les proportions des produits formés. De plus, nous avons cherché à faire varier dans un domaine aussi vaste que possible, certains facteurs de grande importance, tels que la température, la concentration des réactifs, la nature des catalyseurs et le temps de réaction.

Ces travaux nous ont permis de connaître les réactivités relatives des différents sommets du noyau phénolique diversement substitué en fonction de la nature du milieu réactionnel et des facteurs concentration, température et temps. Afin de faciliter la comparaison de ces résultats avec ceux de l'étude théorique, nous avons envisagé successivement le phénol, les méthyl, isopropyl et tertiobutylphénols.

I - 2 - ALCOYLATION DU PHENOL.

I - 2 - 1 - Travaux antérieurs.

Les principaux travaux traitant de l'alcoylation du phénol susceptibles d'être exploités pour une étude de la réactivité sont résumés dans l'annexe A-I-1.

Il ressort de ces travaux que :

- l'alcoylation a toujours lieu en position 2, 4 et 6.
- elle est rarement sélective.
- la plupart des réactions d'alcoylation conduisent à des dérivés mono et polyalcoylés. L'acide phosphorique permettrait toutefois d'obtenir de grandes quantités de dérivés mono-substitués (2) (annexe p. 168).
- à une exception près (3) (annexe p. 167), il n'est jamais signalé de dérivés métasubstitués.
- un seul type de catalyseur permet d'obtenir sélectivement des dérivés orthoalcoylés. Il s'agit des phénates d'aluminium et de gallium.

- en revanche, il n'existe aucun catalyseur permettant une alcoylation sélective en para ; toutefois, on obtient aisément le tertiobutyl-4 phénol avec des rendements supérieurs à 80 % avec un grand nombre de catalyseurs.
- l'obtention d'éthers phénoliques semble liée à des conditions d'alcoylation plus douces que celles conduisant aux alcoylphénols correspondants (diminution de l'acidité, abaissement de la température).

- enfin,l'alcoylation du phénol devient de plus en plus difficile quand on passe du groupe tertiobutyle aux groupes isopropyle, éthyle et méthyle.

I - 2 - 2 - Travaux réalisés.

Nos propres travaux ont eu pour but de compléter les données relativement fragmentaires et quelquefois contradictoires de la littérature chimique. Ils doivent permettre la définition de règles générales concernant l'alcoylation du phénol. Ainsi nous avons étudié de façon détaillée l'élaboration de la série des isopropylphénols qui était peu connue par rapport à celles des méthyl et tertiobutylphénols. Nous avons ensuite étendu notre travail à d'autres groupes alcoyles. Deux catalyseurs ont retenu plus particulièrement notre attention : un catalyseur du type acide protonique, l'acide phosphorique et un catalyseur du type acide de Lewis, le chlorure d'aluminium.

Nous nous sommes attaché à construire ce que nous appelerons des "diagrammes réactionnels" qui donnent la variation des proportions relatives des alcoylphénols présents dans le milieu réactionnel en fonction de la variation de différents paramètres tels que la température, la concentration du catalyseur, le temps.

I - 2 - 2 - 1 - Alcoylations effectuées en présence d'acides phosphoriques.

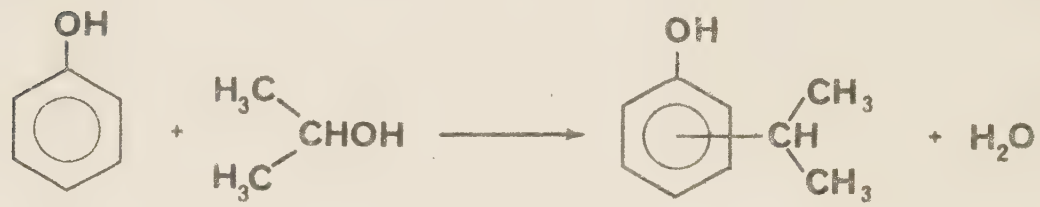
Comme agent de condensation du type acide protonique, nous avons choisi les acides phosphoriques pour les raisons suivantes :

- *ils ne donnent pas comme l'acide sulfurique de dérivés de substitution tels que les acides sulfoniques ; dans ce dernier cas, le réactif n'est plus le phénol considéré, mais un acide sulfonique ou disulfonique suivant les conditions adoptées.*

- *ces acides ne sont pas des oxydants puissants, ce qui limite la quantité de substances phénoliques polymérisées par oxydation.*
- *en principe, ces acides devraient conduire à des dérivés monosubstitués (4).*

I - 2 - 2 - 1 - 1 - Réactions phénol - alcool.

La réaction phénol - alcool isopropylique dans l'acide phosphorique a été effectuée dans les conditions expérimentales indiquées dans l'annexe A2-1.



- *Influence de la concentration de l'acide phosphorique.*

La concentration de l'acide phosphorique utilisé est rarement indiquée dans les publications que nous avons consultées ; elle est pourtant très importante comme le montre la figure 1.

Sur cette courbe, nous avons exprimé la concentration de l'acide phosphorique par le rapport P_2O_5/H_2O en moles par moles. La figure 1 montre que pour des concentrations inférieures à 0,28 (0,33 étant le rapport correspondant à l'acide orthophosphorique théorique pur à 100 %), le taux de transformation du phénol est inférieur à 10 %,

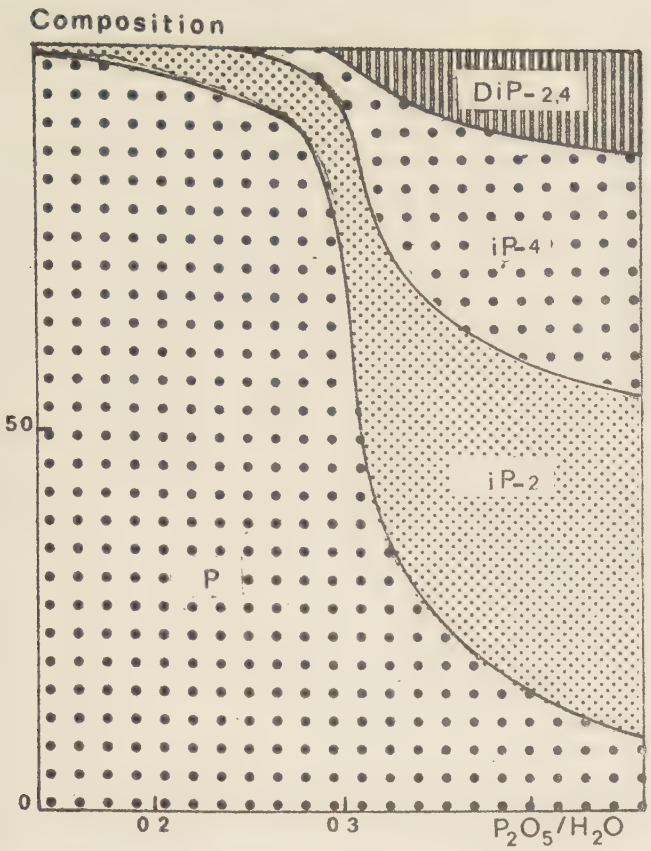


FIGURE 1

Evolution du mélange réactionnel en fonction du rapport P_2O_5/H_2O à 90°C (réaction 1)

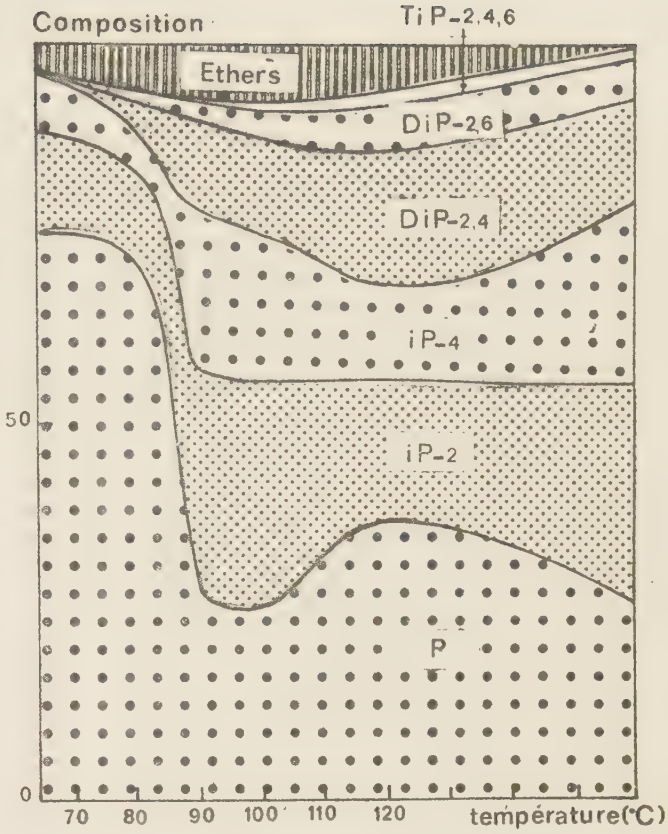


FIGURE 2

Diagramme donnant la composition des mélanges réactionnels en fonction de la température (réaction 2)

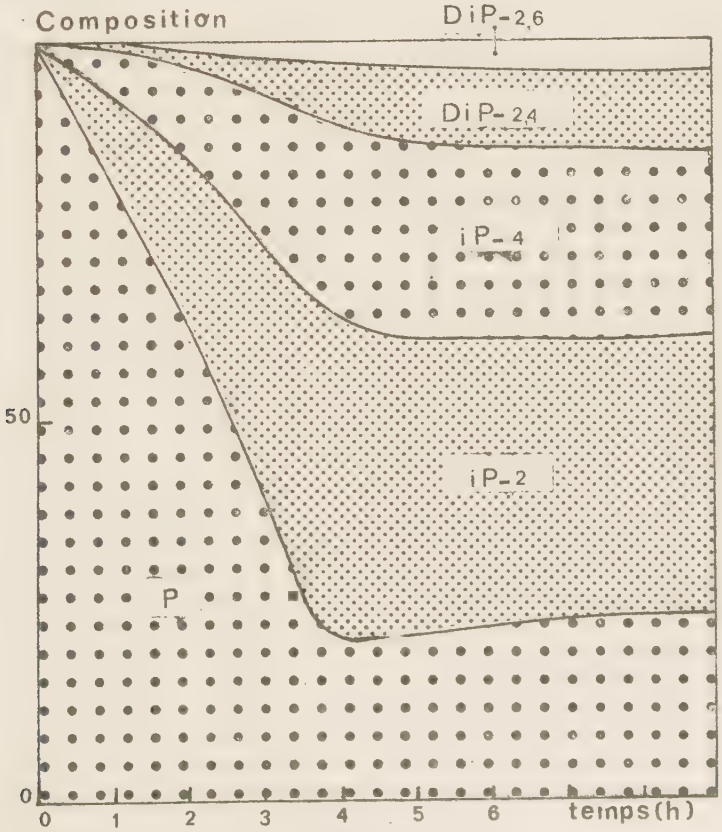


FIGURE 3

Evolution du mélange réactionnel en fonction du temps à 90°C (réaction 3)

c'est-à-dire très faible. En revanche, au voisinage de la valeur 0,33, le taux de transformation augmente considérablement et ne varie que très peu au-delà. Ce dernier phénomène tient uniquement au fait que la quantité d'alcool isopropylique introduite est limitée et qu'il apparaît des dérivés polyalcoylés. On note aussi que la concentration de l'acide phosphorique ne modifie pas le rapport des quantités de phénols formés, mais simplement le taux de transformation au bout d'un temps donné.

- *Influence de la température*.

L'influence de ce facteur physique sur la composition des mélanges réactionnels a été étudiée dans les conditions de la réaction 2, p.186.

Les résultats présentés sur la figure 2 montrent l'existence d'un seuil. Aux environs de 80°C, le taux de transformation augmente très rapidement puis reste sensiblement constant pour les mêmes raisons que précédemment : les polyisopropylphénols se forment au détriment des monoisopropylphénols.

- *Influence du temps de réaction* :

La figure 3 montre que, dans les conditions de la réaction 3, p. 186 , le taux de transformation maximal est obtenu au bout de quatre heures. Les dérivés polysubstitués sont en faible proportion au début de la réaction ce qui permet d'obtenir avec un assez bon rendement les ortho et paraisopropylphénols en limitant le taux de transformation.

Enfin, si au lieu de limiter la quantité d'alcool à une mole par mole de phénol, on augmente cette quantité jusqu'à trois moles, (réaction 4, p. 186) on obtient alors en trois heures :

- triisopropyl-2,4,6 phénol 36 %
- diisopropyl-2,4 phénol 31 %
- isopropyl-2 phénol 10 %
- isopropyl-4 phénol 8 %
- diisopropyl-2,6 phénol 3 %

L'ensemble de ces faits expérimentaux montre que la remarque de V. TAMBOTSEVA et I.P. TSUKERVANIK (4) selon laquelle l'acide phosphorique conduit à des pourcentages élevés de dérivés monoalcoylés n'est vraie que si les conditions suivantes sont réalisées simultanément :

- faible concentration de l'acide phosphorique
- température inférieure à 90°C
- concentrations des réactifs inférieures ou égales à la stoechiométrie
- temps de réaction inférieur ou égal à trois heures

Les diagrammes réactionnels que nous avons obtenus montrent que ces conditions correspondent à un taux de transformation relativement limité.

- *Résultats concernant d'autres alcools*.

Nous avons étendu notre étude des réactions phénol-alcool aux alcools méthylique, éthylique et tertiobutylique.

Les alcools méthylique et éthylique qui sont des alcools primaires se condensent plus difficilement. Nous avons été obligé d'opérer dans des conditions plus drastiques, car dans les conditions habituelles (réactions *6* et *7* , p. 186) ces deux alcools ne se condensent pas. A 180°C, en revanche, en présence d'acide pyrophosphorique pur, l'alcool méthylique (réaction *8* , p. 186) donne 30 % d'anisol au bout de trois heures.

Dans les mêmes conditions (réaction *9*, p.186), l'alcool éthylique conduit aux résultats donnés dans le tableau I.

PHENOLS moles (%)	TEMPS DE REACTION (Heures) 3	6	12
Phénol	64	40	18,5
Ethyl-2 phénol	23,5	33	43
Ethyl-4 phénol	12,5	27	32
Diéthyl-2,4 phénol			6,2

TABLEAU I

Composition des mélanges réactionnels obtenus lors de la condensation phénol-alcool éthylique

L'alcool tertiobutylique (réaction 5) à température beaucoup plus basse conduit aux produits suivants :

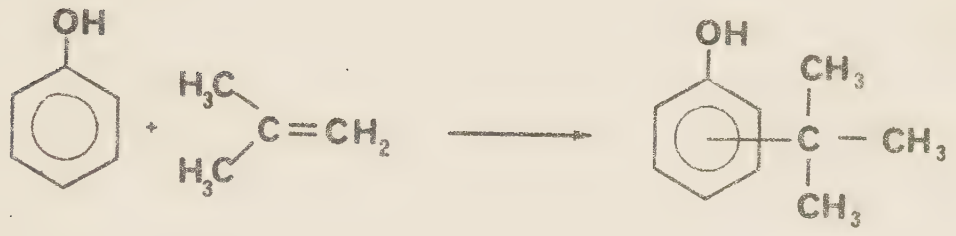
- Tertiobutyl-4 phénol 75 %
- Tertiobutyl-2 phénol 8 %
- Ditertiobutyl-2,4 phénol 8 %

I - 2 - 2 - 1 - 2 - Réactions phénol-alcène et phénol-halogénure d'alcoyle.

Nous avons effectué des réactions de condensation phénol - alcène et phénol - halogénure d'alcoyle dans des conditions similaires à celles des réactions précédentes. Dans ce cas il ne se forme pas d'eau et, par suite, la concentration de l'acide phosphorique reste constante. D'autre part, l'alcène est ajouté continuellement au milieu réactionnel (réaction à pression constante) contrairement à l'alcool et à l'halogénure d'alcoyle. I.L. KRUPATKIN et ses collaborateurs (5,6)

ont montré en établissant des diagrammes binaires et ternaires, l'existence de composés phénol-acides phosphoriques-eau stables jusqu'à leur point de fusion. Il est possible que la marche de la réaction soit conditionnée par la destruction de tels composés.

Nous avons d'abord examiné la réaction du phénol avec l'isobutène en présence d'acides phosphoriques.



L'addition à 70°C (réaction *10*, p. 186) d'une mole d'isobutène à une mole de phénol conduit à 84 % de tertiobutyl-4 phénol et 8 % de phénol non transformé, le reste étant constitué de tertiobutyl-2 et ditertiobutyl-2,4 phénols. Si, à 80°C (réaction *11*, p. 186) deux moles d'isobutène sont ajoutées, il se forme intermédiairement le tertiobutyl-4 phénol qui se transforme intégralement en ditertiobutyl-2,4 phénol.

Nous avons essayé d'abaisser la température, mais à 60°C, apparaît un composé solide qui empêche l'absorption d'isobutène ; la dispersion de ce composé dans le cyclohexane conduit à un mélange plus riche en tertiobutyl-2 phénol que précédemment mais qui contient encore beaucoup de phénols alcoylés en positions 4 et 2,4 (réaction *12*, p. 186).

En faisant varier la quantité d'acides phosphoriques, nous avons observé qu'à 60°C et avec un pour cent en poids d'acides phosphoriques (réaction *13*, 186) la réaction est très lente ; les produits formés sont essentiellement l'éther tertiobutylique du phénol et l'ortho-tertiobutylphénol. Dès la température de 80°C (réaction *14*, p. 186), on obtient, en plus, des phénols alcoylés en positions 4 et 2,4.

Pour obtenir la condensation du propène avec le phénol à la pression atmosphérique, il nous a fallu élever la température et opérer au moins à 120°C. Dans ces conditions nous n'avons pu obtenir d'isopropylphénols avec un bon rendement par rapport au propène introduit ; on peut supposer qu'une fraction de ce dernier se polymérise.

Quant à la réaction phénol-halogénure d'alcoyle, en présence d'acides phosphoriques, elle a seulement été effectuée avec le chlorure d'isopropyle.

Nous obtenons au bout de trois heures (réaction *15*, p. 186) 17,7 % d'isopropyl-2 phénol et 7,5 % de phénol alcoylé en para, ce qui montre que la réaction est beaucoup plus lente qu'avec l'alcool correspondant.

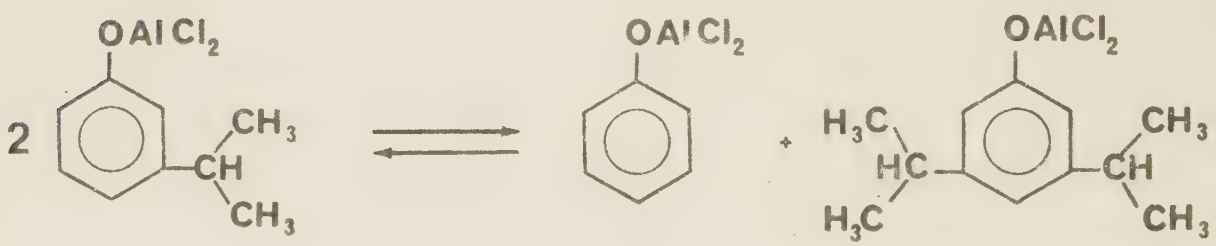
I - 2 - 2 - 2 - Alcoylations effectuées en présence de chlorure d'aluminium.

Nous avons utilisé comme catalyseur du type acide de Lewis le chlorure d'aluminium. Sans entrer dès maintenant dans les détails du mécanisme, nous devons noter que le chlorure d'aluminium salifie la fonction phénol conformément à la réaction très exothermique suivante :

Nous avons utilisé dans toutes les réactions en présence de chlorure d'aluminium le dichloro-1,2 éthane comme solvant et nous avons noté qu'une partie de l'acide chlorhydrique produit par cette réaction restait en solution dans le dichloro-1,2 éthane où il jouait le rôle de co-catalyseur. Cette réaction entraîne que le substrat sur lequel se fait l'alcoylation est le dichlorure de phénoxyaluminium. Les phénols alcoylés sont ensuite régénérés par simple hydrolyse. Ces faits expliquent que nous ayons utilisé des quantités de chlorure d'aluminium supérieures à une mole par mole de phénol.

Nous avons tout d'abord étudié l'évolution du mélange réactionnel au cours du temps (figure 4) pour la réaction suivante (réaction *16*, p. 186).

Les courbes de la figure 4 montrent que la réaction est en fait assez complexe. Dans les premières minutes de la réaction tous les isomères alcoylés en ortho de l'hydroxyle phénolique apparaissent. Ils disparaissent ensuite assez rapidement à l'exception du diisopropyl-2,5 phénol. Cela est dû au fait que, dans les conditions expérimentales choisies, les isopropylphénols formés initialement peuvent s'isomériser au profit des composés alcoylés en méta de l'OH phénolique. De plus, au bout de deux heures, la quantité de métaisopropylphénol, alors produit principal, diminue au profit du diisopropyl-3,5 phénol. La réaction de transalcoylation suivante explique cette transformation :



Nous sommes conduit à un équilibre entre l'isopropyl-3 phénol, le diisopropyl-3,5 phénol et le phénol. Notons cependant qu'une faible quantité d'isopropyl-4 phénol reste présente.

La condensation du chlorure d'isopropyle (réaction *17*, p. 186) en présence de 1,5 moles de chlorure d'aluminium seulement conduit à des résultats similaires mais en des temps plus courts (figure 5). Les isomères orthoalcoylés n'apparaissent qu'en faible quantité à l'exception du diisopropyl-2,5 phénol qui semble posséder une certaine stabilité dans ces conditions.

L'importance des phénomènes de transalcoylation et d'isomérisation au cours de ces réactions nous a conduit à examiner l'influence de la température. Nous avons donc effectué la conden-

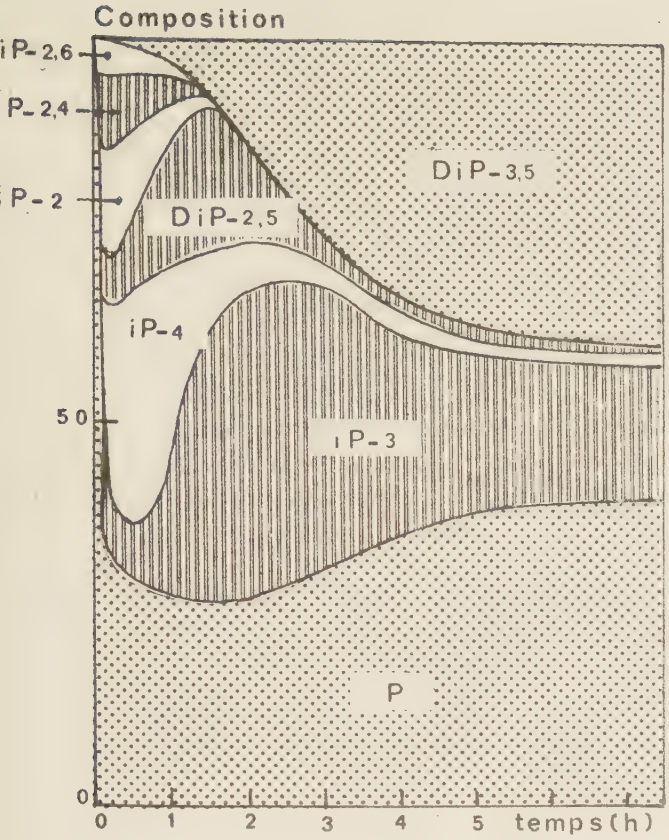


FIGURE 4

Evolution en fonction du temps de la réaction phénol+alcool isopropylique ($AlCl_3$)

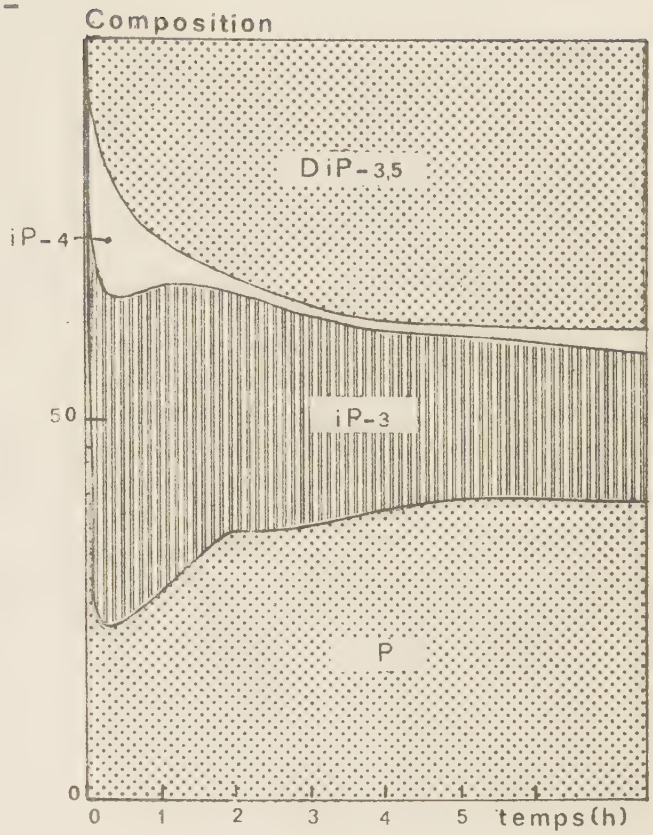


FIGURE 5

Evolution en fonction du temps de la réaction phénol+chlorure d'isopropyle ($AlCl_3$)

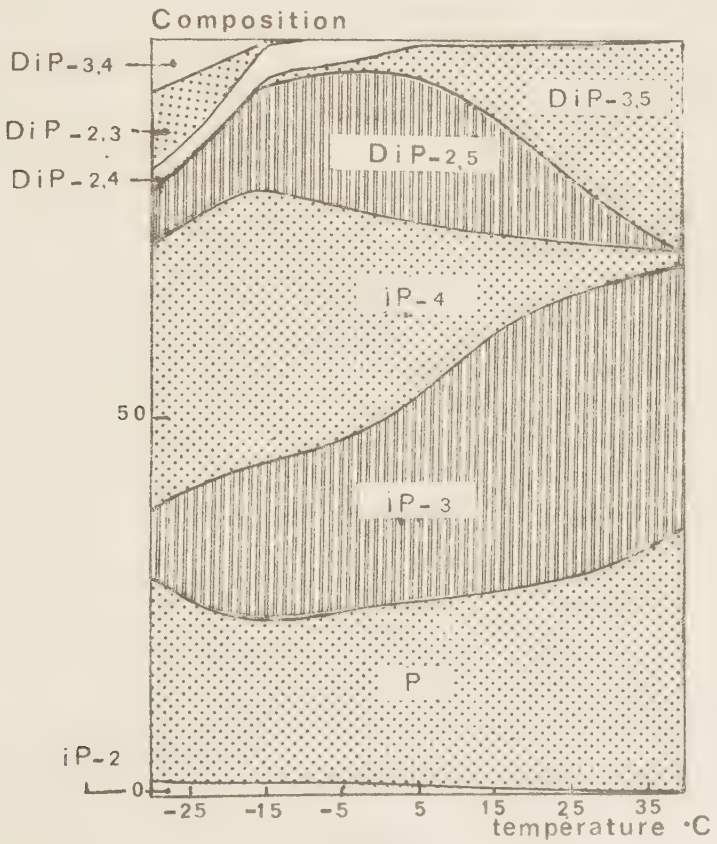


FIGURE 6

Evalution en fonction de la température de la réaction phénol+chlorure d'isopropyle

sation du chlorure d'isopropyle avec le phénol dans les conditions de la réaction *18*, p. 186, à différentes températures et en limitant à une heure et demie le temps de réaction. Les résultats de cette étude sont représentés par le diagramme de la figure 6 dont on peut tirer les conclusions suivantes :

- l'augmentation de la température conduit presque sélectivement à des composés alcoylés en positions 3 et 3,5.
- le paraisopropylphénol disparaît progressivement des mélanges réactionnels ce qui permet de préparer le métaisopropylphénol ; le rendement est toutefois limité par la présence du diisopropyl-3,5 phénol produit par transalcoylation.
- enfin, le diisopropyl-2,5 phénol apparaît comme relativement stable à basse température.
- à très basse température, se forment deux nouveaux composés qui sont très probablement les diisopropyl-2,3 et 3,4 phénols comme le laisse prévoir la comparaison des temps de rétention réduits des diméthyl et diisopropylphénols en chromatographie en phase gazeuse (tableau II).

SUBSTITUTION	TEMPS DE RETENTION (s)	
	Diméthylphénols	Diisopropylphénols
2,6	114	138
2,4	195	278
2,5	195	357
2,3	252	426
3,5	282	510
3,4	336	576

TABLEAU II

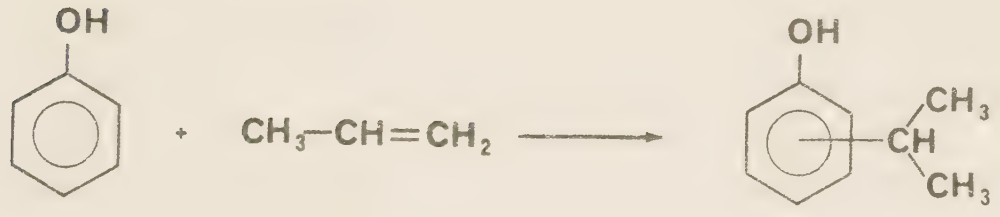
Comparaison des temps de rétention des diméthyl et diisopropylphénols

Cette étude de l'alkylation en présence de chlorure d'aluminium montre que la caractéristique essentielle de ce catalyseur est la permettre dès la température ambiante les isomérisations et les transalkylations des isopropylphénols. Elle montre encore qu'il est relativement facile d'obtenir les composés alkylés en méta' de l'hydroxyle phénolique au moyen de chlorure d'aluminium. On peut noter enfin la très grande influence de la température et du temps de réaction sur la composition des mélanges réactionnels obtenus : des temps de réaction suffisants et des températures peu élevées permettent d'obtenir des composés trialkylés.

I - 2 - 2 - a - Alkylations effectuées en présence de fluorure de bore.

Parmi les acides de Lewis, le fluorure de bore a été proposé pour obtenir des alkylphénols. L'étude faite par F.C. BOWMAN et ses collaborateurs [7] permet de penser que les condensations phénol - alcool ou phénol - alcène en présence de fluorure de bore fournissent à des températures relativement basses des éthers phénoliques susceptibles d'être réarrangés en alkylphénols.

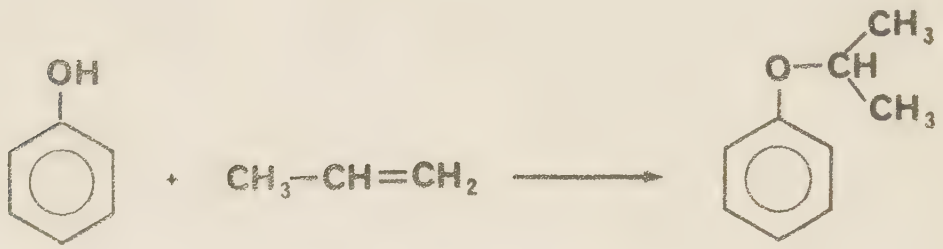
Notre étude de la [illegible] phénol avec le propène (réaction 19, p 186).



ne nous a pas permis d'obtenir avec un bon rendement [illegible] isopropylphénol. En effet, le [illegible]

produit principal, il se forme en même temps des phénols alcoylés en positions 4, 2,4 et 2,6 et les éthers isopropyliques de tous les phénols présents, ce qui conduit à un mélange dont il est très difficile de séparer les constituants.

La seule réaction sélective, dans ces conditions, est la préparation de l'éther phénylisopropylique à - 4°C (réaction 20, p. 186).



Afin de limiter les quantités d'éthers formés, nous avons utilisé un catalyseur mixte : H_3PO_4, BF_3 et une température légèrement plus élevée (réaction 21, p. 186). La courbe de la figure 7 montre l'évolution de la composition du mélange réactionnel. Pour des rapports propène/phénol en mole/mole supérieur à un, les isomères mono et disubstitués diminuent au profit du trisopropyl-2,4,6 phénol. Nous avons noté d'autre part que, tant que le phénol n'est pas entièrement consommé, la quantité d'éthers phénoliques reste négligeable.

Cette réaction permet d'obtenir l'orthoisopropylphénol, mais surtout le triisopropyl-2,4,6 phénol de manière très simple puisque le propène est condensé à la pression atmosphérique et à une température voisine de la température ordinaire. Le diisopropyl-2,4 phénol, le propène ajouté au milieu réactionnel ne se retrouve pas sous forme d'isopropylphénols. On peut penser qu'une certaine fraction se polymérise dans le mi-

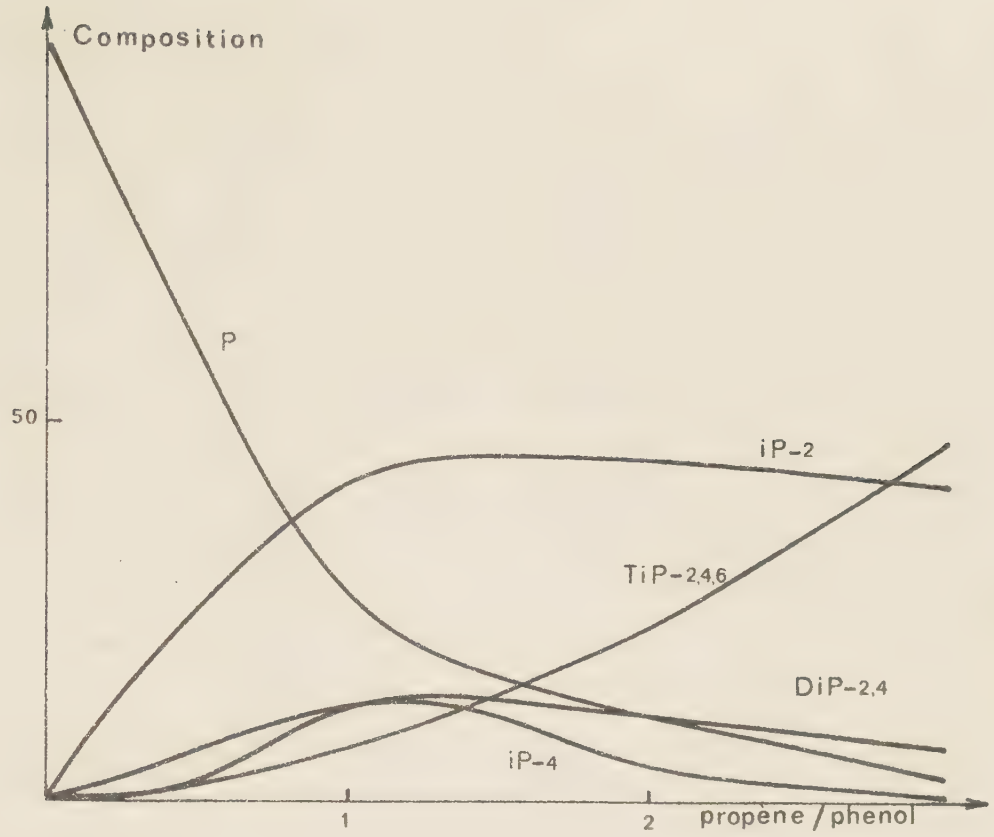


FIGURE 7

Condensation du phénol et du propène en présence de BF_3, H_3FO_4

I - 3 - ALCOYLATION DES METHYLPHENOLS ET DES ETHYLPHENOLS.

I - 3 - 1 - Travaux antérieurs.

Les crésols ou méthylphénols ont été alcoylés depuis de nombreuses années dans le but d'obtenir certains phénols analogues à ceux trouvés dans des essences naturelles. L'annexe A1 - 2 donne les résultats de la littérature qui sont utilisables pour une étude de la réactivité des trois méthylphénols isomères.

Les conclusions que l'on peut tirer de cette étude sont les suivantes :

- A l'exception des réactions effectuées en présence de chlorure d'aluminium, les catalyseurs proposés orientent les groupes alcoyle en ortho et para de l'OH phénolique ; c'est-à-dire que l'effet orienteur du groupe hydroxyle reste prépondérant par rapport à celui du groupe méthyle.
- Les conclusions tirées par D.R. STEVENS à propos du phénol sur la formation des éthers dans des conditions douces restent valables pour les méthylphénols.
- Comme dans le cas du phénol, les condensations en présence de phénate d'aluminium conduisent aux dérivés alcoylés en ortho des crésols avec une excellente sélectivité.
- L'étude faite par A.E. TCHITCHIBABINE montrant que l'acide phosphorique entraîne la formation de dérivés orthosubstitués ne peut être prise en considération puisqu'elle est contredite par H. HART.
- L'étude faite au laboratoire en présence de chlorure d'aluminium montre que l'on peut obtenir avec ce catalyseur, employé en quantité supérieure à une mole par mole de phénol, des composés métasubstitués.
- Les études de tertiobutylation des trois méthylphénols sont nombreuses mais elles ne permettent pas de conclure avec certitude sur la réactivité d'un sommet puisque l'encombrement stérique intervient dans ce cas. Plusieurs auteurs ont montré qu'il était impossible de mettre un groupe tertiobutyle sur le diméthyl-3,5 phénol.
- En ce qui concerne les éthylphénols, seule la tertiobutylation a été entreprise, essentiellement dans le but de séparer par voie chimique les éthyl-3 et 4 phénols. En présence d'acide sulfurique les produits obtenus sont dialcoylés en ortho et para pour les éthyl-2 et 3 phénols et en ortho ortho' pour l'éthyl-4 phénol.

I - 3 - 2 - Travaux réalisés.

Les études des réactions de condensation phénol - alcool, effectuées en présence d'acides phosphoriques, nous ont permis d'alcoyler les trois méthylphénols isomères dans des conditions comparables (réaction *1, 2, 3,* p. 188). Les diagrammes réactionnels des figures 8, 9 et 10 donnent les résultats des réactions des trois crésols avec l'alcool isopropylique.

Il faut noter qu'en dehors des phénols, le milieu réactionnel contient en faible quantité un certain nombre d'éthers phénoliques dont les proportions n'ont pas été reportées sur les courbes. Nous pouvons voir qu'au bout de trois heures environ, les mélanges réactionnels n'évoluent pratiquement plus. Le tableau III donne les rendements en chacun des isomères formés à taux de transformation constant (30 moles pour cent) ce qui permet de comparer la sélectivité des différentes réactions pour chacun des sommets des trois méthylphénols. Nous avons porté pour comparaison les résultats de la réaction avec le phénol ordinaire effectuée dans les mêmes conditions. Le tableau obtenu montre que le méthyl-3 phénol semble le plus réactif puisque le taux de transformation de 30 % est atteint au bout du temps le plus court.

PHENOLS	SOMMETS					TEMPS DE REACTION
	2	3	4	5	6	
Phénol	18	0	9			1 h 40
Méthyl-2 Phénol		2	10	3	12,5	1 h 50
Méthyl-3 Phénol	8		8	0	12,5	1 h 30
Méthyl-4 Phénol	20	10				2 h

TABLEAU III

Rendement (mole pour cent) à taux de transformation constant des réactions phénol-alcool isopropylique en présence d'acides phosphoriques

Le tableau IV donne les résultats obtenus au bout de 1 heure 30 mn et permet ainsi de comparer les réactivités des différents sommets. Compte tenu du fait qu'il existe deux positions ortho et méta identiques sur le phénol et le méthyl-4 phénol, les conclusions que l'on peut tirer sont les suivantes :

- La position la plus réactive est la position 6 du métacrésol, ce qui conduit au méthyl-3 isopropyl-6 phénol ou thymol ordinaire.
- Les positions méta du phénol et du méthyl-3 phénol ne sont absolument pas réactives tandis qu'elles le sont un peu sur l'orthocrésol et beaucoup plus sur le paracrésol. On remarque d'ailleurs, qu'en fin de réaction (figure 10), le méthyl-4 isopropyl-3 phénol est produit avec un rendement de 25 %.

PHENOLS	SOMMETS					TAUX DE TRANSFORMATION (mole pour 100 moles)
	2	3	4	5	6	
Phénol	8,5	0	8	0	8,5	26
Méthyl-2 Phénol		1	7,5	2	9,5	20
Méthyl-3 Phénol	8		8	0	12,5	29
Méthyl-4 Phénol	5,5	2,5		2,5	5,5	16

TABLEAU IV

Réaction Phénol - Alcool isopropylique en présence d'acides phosphoriques

Rendement (moles pour cent moles de phénol) à temps constant (une heure et demie)

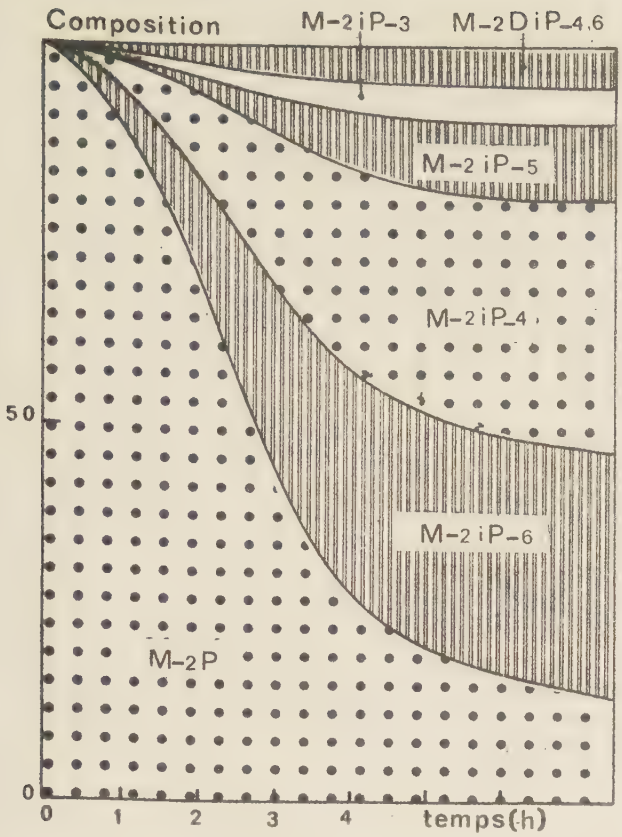


FIGURE 8

Méthyl-2 phénol

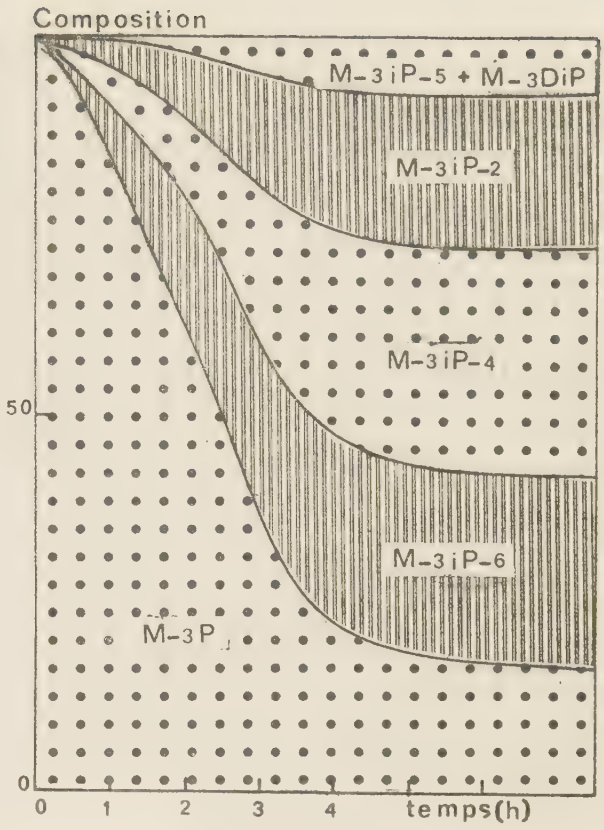


FIGURE 9

Méthyl-3 phénol

ALCOYLATION PAR L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE A 90°C

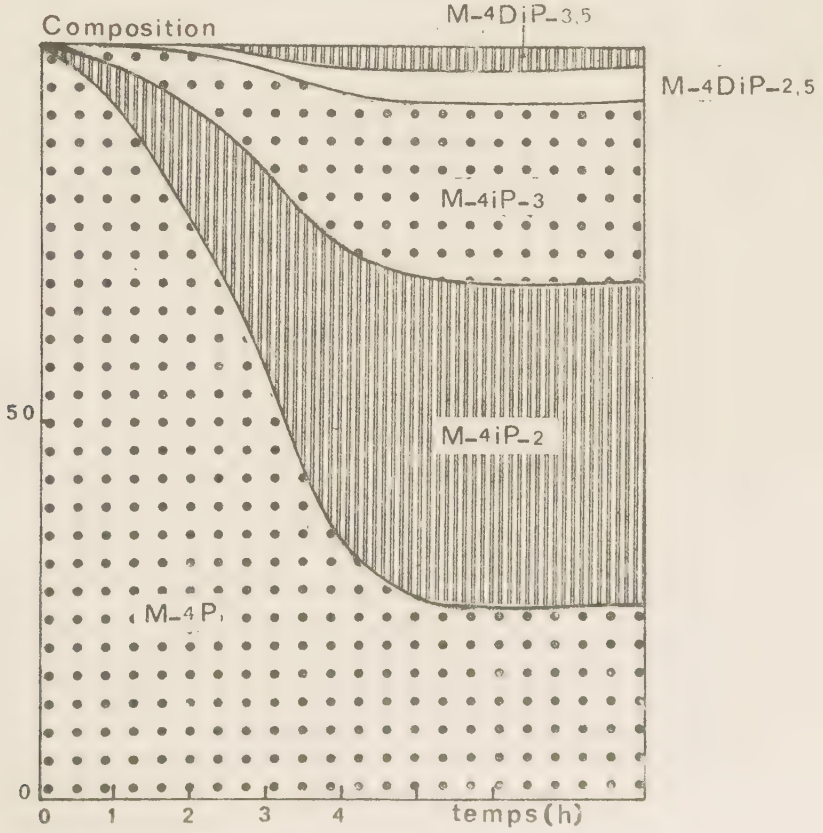


FIGURE 10

Méthyl-4 phénol

Le remplacement de l'alcool isopropylique par le propène présente l'avantage de ne pas modifier la concentration de l'acide phosphorique au cours du temps. Sur le plan pratique, cela permet de recycler continuellement ce catalyseur. Nous avons étudié la condensation du propène avec les trois méthylphénols. La figure 11 rend compte de l'alcoylation du méthyl-2 phénol (réaction *4*, p. 188) en fonction de la quantité de propène ajoutée. Il se forme essentiellement les méthyl-2 isopropyl-4 et méthyl-2 isopropyl-6 phénols. Le rapprochement des courbes obtenues avec celles de la figure 8 permet de constater que les isomères obtenus sont les mêmes, ainsi que leurs proportions relatives au début de la réaction ; nous n'atteignons pas cependant un équilibre puisque nous ne sommes pas dans un réacteur intégral.

La figure 12 montre l'évolution de la réaction du propène avec le métacrésol (réaction *5* , p. 188) ; comme dans le cas de l'orthocrésol, les isomères formés sont les mêmes que ceux de la réaction du métacrésol avec l'alcool isopropylique (figure 9).

Dans les conditions adoptées, le méthyl-4 phénol ne réagit pas avec le propène (réaction *6* , p. 188) ; même en augmentant la température jusqu'à 120°C (réaction *7* , p.188) la réaction n'a pas lieu.

Nous avons porté sur la figure 13 les résultats de l'alcoylation du méthyl-3 phénol avec le propène à 150°C (réaction *8*, p. 188) ; les courbes obtenues montrent que la sélectivité n'est plus du tout la même que celle observée à 80°C. Le méthyl-3 isopropyl-2 phénol se forme avec un très faible rendement. A 80°C, l'isomère parasubstitué est le produit principal, tandis qu'à 150°C, c'est le méthyl-3 isopropyl-6 phénol. Néanmoins, nous avons constaté que le rapport des concentrations en produits orthosubstitués aux concentrations en produits parasubstitués reste, à taux de transformation constant, voisin dans les deux expériences. L'isomère vicinal ne doit donc pas être stable à haute température. Nous avons d'ailleurs vérifié que dans les conditions de la réaction précédente, le méthyl-3 isopropyl-2

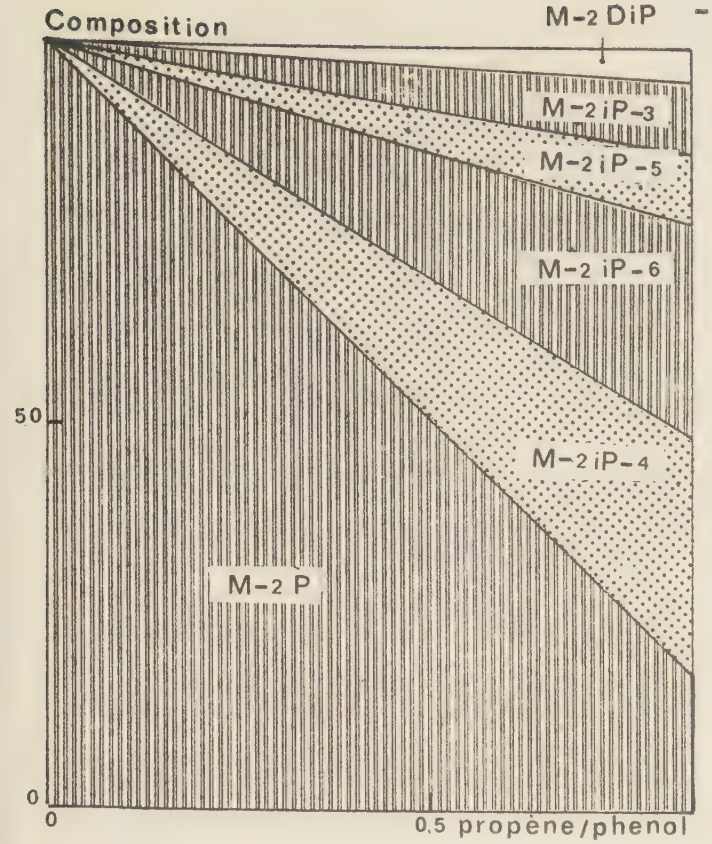


FIGURE 11

Alcoylation du Méthyl-2phénol par le propène en présence de H_3PO_4 à 80°C

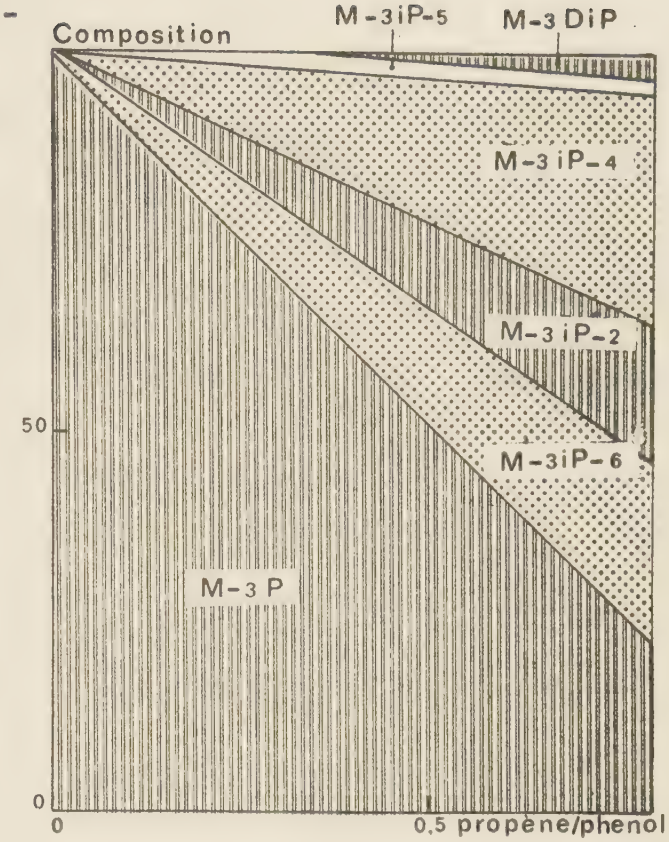


FIGURE 12

Alcoylation du Méthyl-3phénol par le propène en présence de H_3PO_4 à 80°C

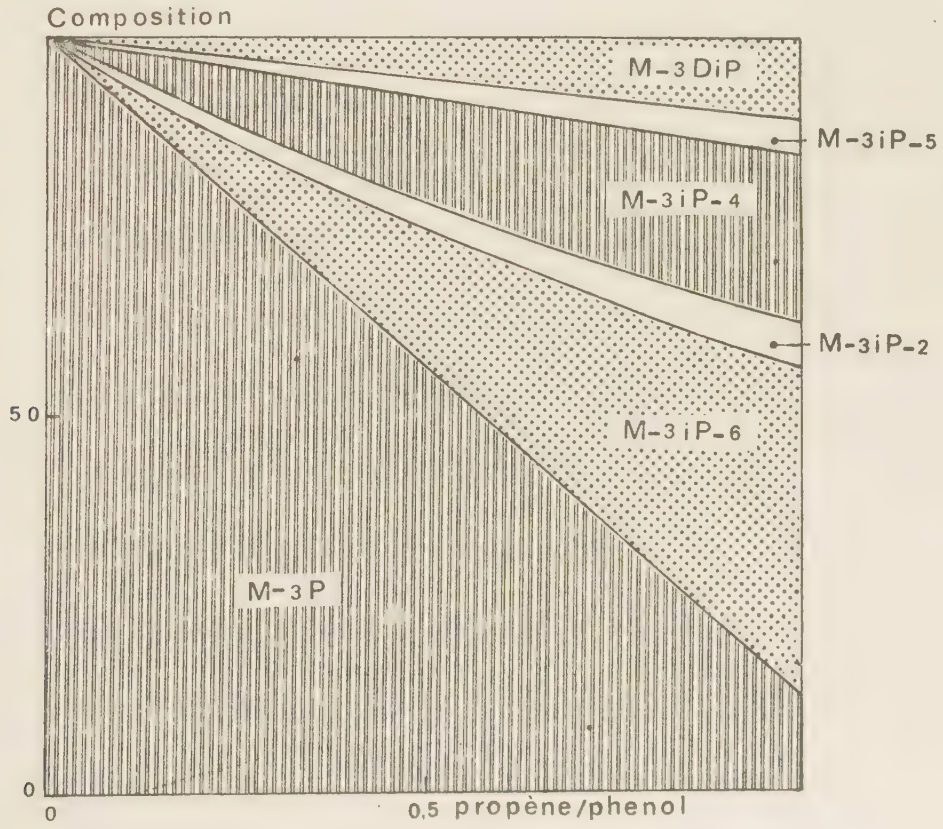


FIGURE 13

Alcoylation du Méthyl-3phénol par le propène en présence de H_3PO_4 à 150°C

phénol s'isomérise et se dismute, le produit principal étant le méthyl-3 isopropyl-6 phénol.

Enfin, pour toutes ces réactions, et spécialement celles effectuées avec le métacrésol, nous avons remarqué,que tout le propène consommé ne se retrouve pas sous forme d'isopropylphénols. Il se produit très probablement une réaction parasite de polymérisation du propène, comme le laisse supposer le fait que l'acide phosphorique seul ou déposé sur silice est un catalyseur de cette réaction (8, 9).

I - 4 - ALCOYLATION DES ISOPROPYLPHENOLS.

I - 4 - 1 - Travaux antérieurs.

L'annexe A1-3 montre que les travaux réalisés pour alcoyler les isopropylphénols sont pratiquement inexistants et cela est dû au fait que ces composés étaient pour la plupart très peu connus.

La seule référence concerne une réaction effectuée en présence de phénate d'aluminium qui a permis la tertiobutylation sélective en 6 de l'orthoisopropylphénol.

Il est à noter que toutes les réactions de préparation des diisopropylphénols sont des réactions d'alcoylation du phénol.

I - 4 - 2 - Travaux réalisés.

I - 4 - 2 - 1 - Alcoylations effectuées en présence d'acides phosphoriques.

L'orthoisopropylphénol ne réagit pas avec l'alcool isopropylique en présence d'acides phosphoriques à 90°C (réaction *1*, p. 190) contrairement aux autres phénols. Il faut atteindre une température de l'ordre de 150°C pour qu'il y ait transformation, mais la réaction correspondante n'est pas sélective ; à 160°C, par exemple, (réaction *2* , p.190) le mélange réactionnel contient :

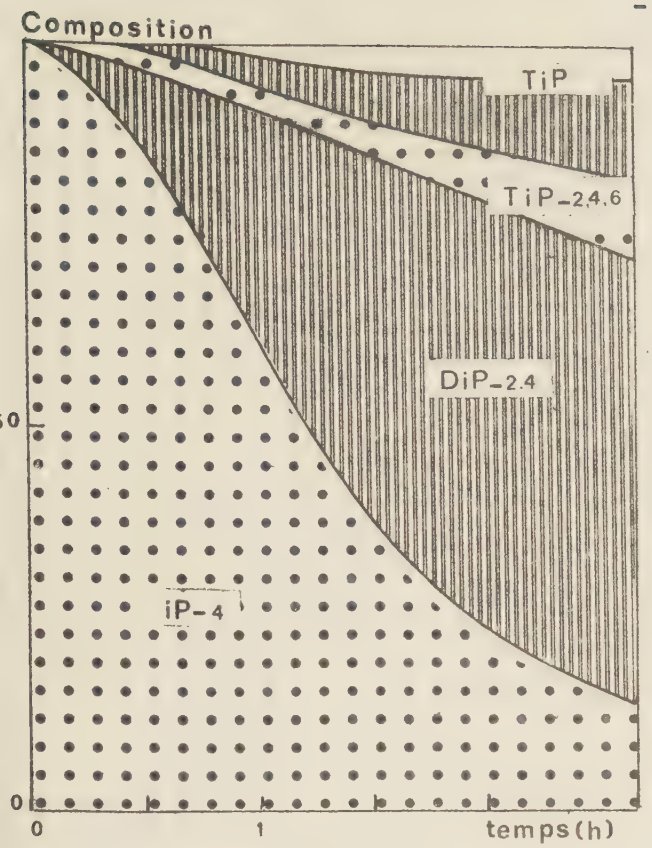


FIGURE 14

Alcoylation de l'isopropyl-4 phénol par l'alcool isopropylique en présence de H_3PO_4 .

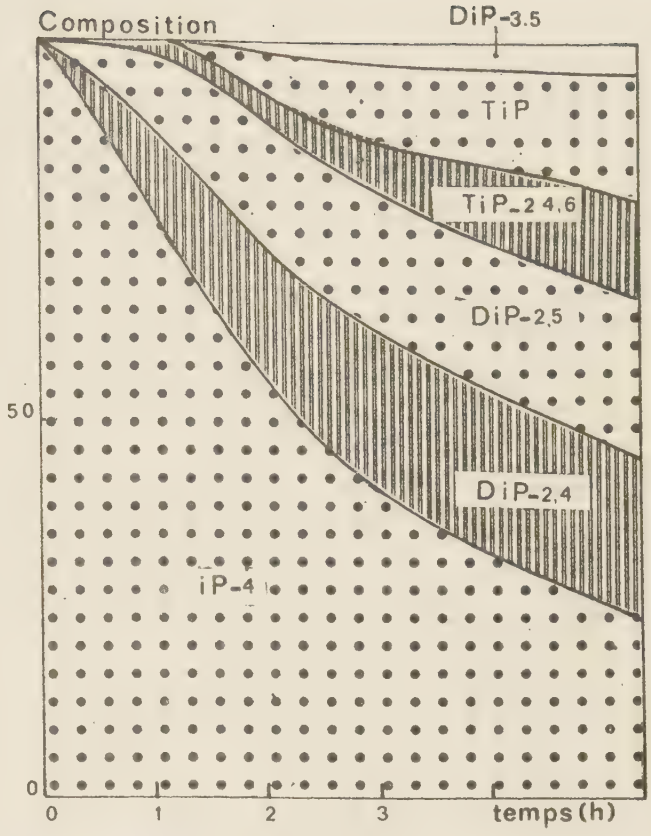


FIGURE 15

Alcoylation de l'isopropyl-4 phénol par le chlorure d'isopropyle en présence de $AlCl_3$.

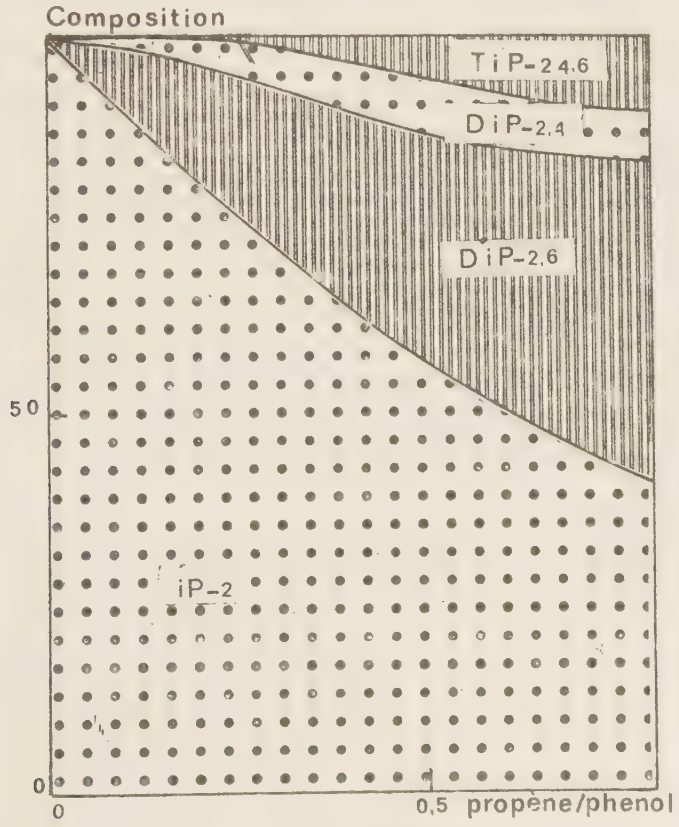


FIGURE 16

Alcoylation de l'isopropyl-2 phénol par le propène en présence de BF_3.

- diisopropyl-2,4 phénol 9 %
- diisopropyl-2,6 phénol 5 %
- triisopropyl-2,4,6 phénol 7 %

Le paraisopropylphénol réagit avec l'alcool dès 90°C contrairement à son isomère ortho. La figure 14 montre l'évolution de la réaction (réaction *3*, p. 190).

L'examen des courbes obtenues montre que l'alcoylation du paraisopropylphénol conduit à un taux élevé de diisopropyl-2,4 phénol. On peut donc dans ces conditions limiter la réaction à la monoalcoylation ; l'augmentation du temps de réaction favorise la dialcoylation. La réaction de monoalcoylation permet de préparer le diisopropyl-2,4 phénol car la séparation des composés présents dans le mélange réactionnel est relativement facile à réaliser.

I - 4 - 2 - 2 - Alcoylations effectuées en présence de chlorure d'aluminium et d'acide chlorhydrique.

Comme nous l'avons vu lors de l'isopropylation du phénol, les isopropylphénols s'isomérisent en présence de chlorure d'aluminium. Dans le but d'examiner, dans la mesure du possible, la réaction de condensation seule, nous avons alcoylé les isopropylphénols dans des conditions assez douces (faible concentration de chlorure d'aluminium, température peu élevée).

Nous avons alcoylé l'orthoisopropylphénol avec le chlorure d'isopropyle. Cette réaction conduit à des résultats différents suivant la température.

- A 20°C (réaction *4*, p. 190), on obtient au bout de 2 heures :

diisopropyl-2,5 phénol	61 %
diisopropyl-3,5 phénol	22 %
diisopropyl-2,4 phénol diisopropyl-2,6 phénol isopropyl-3 et 4 phénols	traces

- A 0°C (réaction *5* , p. 190) la réaction d'isomérisation en diisopropyl-3,5 phénol est très limitée et le rendement en diisopropyl-2,5 phénol est de 83 %.
- A -10°C (réaction *6* , p. 190) le rendement en diisopropyl-2,5 phénol s'abaisse à 68 % car il se forme alors le diisopropyl-2,3 phénol. Il est probable que la production de cet isomère se fait aux dépens du diisopropyl-2,5 phénol comme nous l'avons vu précédemment dans le cas de l'isopropylation en ortho du métacrésol. Ainsi, il est montré que la température a une influence considérable sur le rendement en diisopropyl-2,5 phénol.

Les résultats de l'alcoylation du paraisopropylphénol par le chlorure d'isopropyle (réaction *7* , p. 190) sont portés sur la figure 15. Aucun phénol ne se forme en proportion prépondérante. Nous avons remarqué l'existence d'une proportion non négligeable d'un produit non identifié qui pourrait être le triisopropyl-2,4,5 phénol.

I - 4 - 2 - 3 - Alcoylations effectuées en présence de fluorure de bore.

Nous avons alcoylé l'orthoisopropylphénol par le propène (réaction *8* , p. 190) en présence de fluorure de bore. La figure 16 donne l'évolution des proportions des substances formées au cours du temps. A la température choisie, le groupe isopropyle se fixe principalement sur le sommet 6, lorsque la quantité de propène est limitée à une mole par mole de phénol.

Cette réaction peut être considérée, dans les conditions expérimentales choisies, comme une excellente méthode de préparation du diisopropyl-2,6 phénol. En effet, ces conditions sont beaucoup plus faciles à réaliser que celles proposées par A.J. KOLKA et ses collaborateurs (10, 11).

I - 5 - LES ISOMERISATIONS DES ALCOYLPHENOLS.

I - 5 - 1 - Travaux antérieurs.

L'annexe A1-5 résume les principaux travaux concernant les isomérisations des alcoylphénols. Les conclusions que l'on peut en tirer sont les suivantes :

- Exception faite pour les tertiobutylphénols, toutes les isomérisations effectuées conduisent à des produits substitués en 3 et 3,5.

- Les tertiobutylphénols donnent lieu d'une part à une réaction d'isomérisation ortho-para et à une transalcoylation en produit 2,4 disubstitué à basse température et d'autre part, à une réaction d'isomérisation en métatertiobutyl et ditertiobutyl-3,5 phénols, à température plus élevée.

- A l'exception des réactions d'isomérisation thermiques, sans catalyseur, qui nécessitent des températures très élevées, toutes les réactions proposées requièrent un catalyseur acide.

- Les isomérisations effectuées en présence de chlorure d'aluminium et d'acide chlorhydrique nécessitent des quantités de catalyseur supérieures à l'équimolécularité mais aussi des températures moins élevées que celles requises avec les autres catalyseurs.

- La position de l'équilibre entre les méthylphénols a fait l'objet de nombreux travaux et il semble que les auteurs attribuent une influence prépondérante à l'acidité sur la position de cet équilibre.

- En ce qui concerne les méthylphénols, et suivant la température, il est possible d'obtenir soit des isomérisations (135°C), soit des dismutations (170°C).

Enfin, le phénate d'aluminium permet d'obtenir la transtertiobutylation en ortho de l'hydroxyle phénolique et, à température plus élevée, l'isomérisation ortho-para des produits

formés à condition que les positions 3, 4 et 5 soient libres au départ ; ce résultat confirme les résultats obtenus lors de l'alcoylation.

I - 5 - 2 - Travaux réalisés.

Nous avons étudié les réactions de migration du groupe isopropyle sur le noyau phénolique sous l'influence d'un acide protonique ou d'un acide de Lewis.

I - 5 - 2 - 1 - Transformations en présence d'acide protonique.

Nous n'avons pas retenu ici les réactions mettant en oeuvre l'acide sulfurique puisque dans ce cas les isomérisations concernent les acides phénolsulfoniques et non les phénols.

Nous avons examiné la transformation de l'isopropyl-2 phénol dans l'acide phosphorique. Plusieurs essais nous ont permis de déterminer la température de début de transformation ; jusqu'à 150°C l'orthoisopropylphénol ne subit pas de transformation (réactions *1* et *2* , p. 192). A 160°C et en trois heures, des phénomènes d'isomérisation et de transalcoylation apparaissent et conduisent au mélange suivant (réaction *3* , p. 192):

isopropyl-2 phénol	87 %
isopropyl-3 et 4 phénols	2,3 %
diisopropyl-2,6 phénol	1 %
diisopropyl-2,4 phénol	3,7 %
diisopropyl-2,5 phénol	0,5 %
phénol	5,4 %

L'augmentation de la température jusqu'à 200°C augmente évidemment les rendements en produits formés. Comme dans le cas de l'alcoylation, nous avons étudié l'influence de l'acidité (réaction *4* , p. 192) sur ces phénomènes. Les résultats sont représentés sur la figure 17 qui montre que, en-dessous d'une concentration exprimée par le rapport P_2O_5/H_2O en mole

par mole comprise dans l'intervalle 0,24 - 0,27, il n'y a pratiquement pas de transformation tandis que pour des concentrations supérieures, nous observons à la fois des isomérisations et des transalcoylations, ces dernières devenant même importantes pour des concentrations élevées. La figure 18 met en évidence que le rapport des monoisopropylphénols méta et parasubstitués fournis par isomérisation, évolue beaucoup avec la concentration de l'acide utilisé. Plus l'acidité est importante, plus le taux d'isomérisation en méta est élevé.

En ce qui concerne les méthylisopropylphénols, nous avons vérifié qu'à 200°C le méthyl-3 isopropyl-4 phénol restait stable même dans l'acide phosphorique de concentration 0,33 (réaction 6 , p. 192). Par contre, à cette température, le méthyl-3 isopropyl-2 phénol commence à se transformer (réaction 7 , p. 192) et à 250°C (réaction 8 , p. 192), on obtient le mélange suivant :

méthyl-3 isopropyl-2 phénol	49,8 %
méthyl-3-isopropyl-4 phénol	8,0 %
méthyl-3-isopropyl-6 phénol	22,3 %
méthyl-3-diisopropyl-phénols	9,8 %
méthyl-3 phénol	9,8 %

Ces résultats montrent que le phénomène principal à cette température correspond à l'isomérisation suivante :

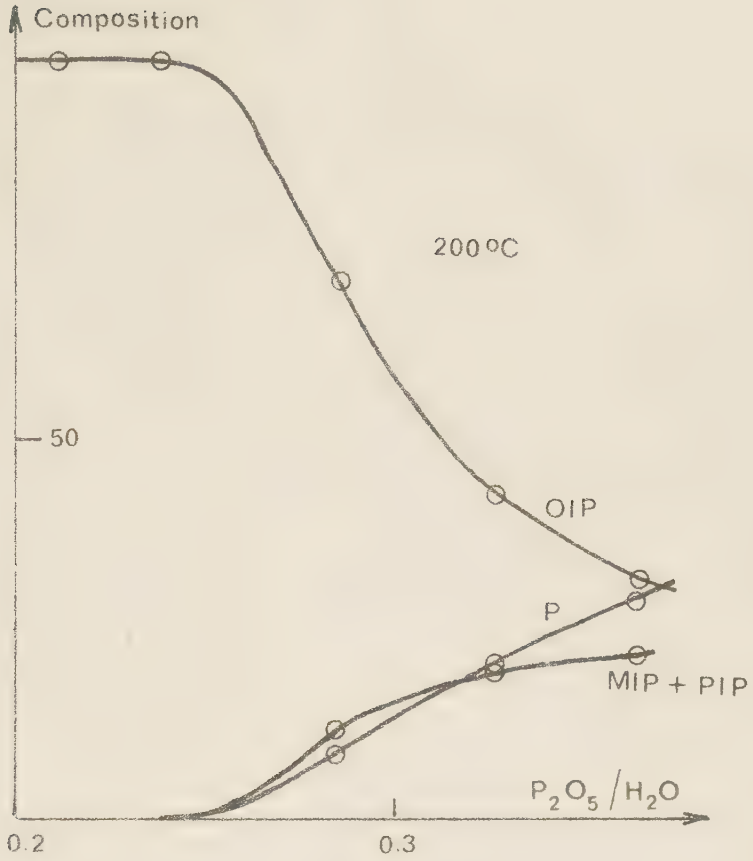


FIGURE 17

Isomérisation de l'orthoisopropylphénol en fonction de la composition de l'acide phosphorique

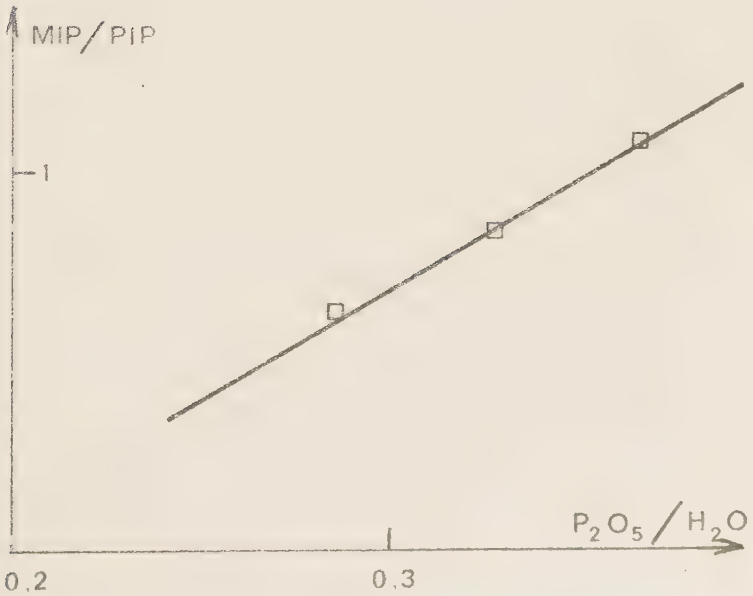


FIGURE 18

Evolution du rapport MIP/PIP en fonction de la concentration de l'acide phosphorique

I - 5 - 2 - 2 - Transformations en présence de chlorure d'aluminium et d'acide chlorhydrique.

Les réactions en présence de chlorure d'aluminium sont connues pour être d'une part reversibles et pour conduire à la polysubstitution d'autre part. Nous avons fait l'étude des transformations des isopropylphénols en présence de chlorure d'aluminium et d'acide chlorhydrique à 25°C.

I - 5 - 2 - 2 - 1 - Transformations des monoisopropylphénols.

Les figures 19, 20 et 21 représentent les résultats obtenus avec les monoisopropylphénols dans les conditions précisées en annexe A2-4 (réactions *9*, *10*, *11*, p. 192). Le schéma suivant explicite les différentes transformations que l'on peut envisager à partir de ces expériences.

- Les monoisopropylphénols ne sont pas stables en présence de chlorure d'aluminium et subissent tous des réactions d'isomérisation et de transalcoylation

- Ces trois composés conduisent tous au même équilibre (E).

Lorsque l'équilibre final (E) s'établit, le diisopropyl-2,6 phénol tend à disparaître mais il reste par contre toujours une certaine quantité de paraisopropylphénol et le rapport méta/para reste voisin de 10.

- L'orthoisopropylphénol s'isomérise essentiellement en méta et très probablement un peu en para ; en effet la courbe représentative de la concentration en paraisopropylphénol passe par une valeur maximale supérieure à celle que l'on pourrait attendre de la simple isomérisation du méta en para. Les comparaisons des rapports méta/para dans les deux expériences montrent que dans l'isomérisation du méta le rapport [illegible] reste constant après deux heures de réaction tandis que dans l'isomérisation de l'ortho il varie

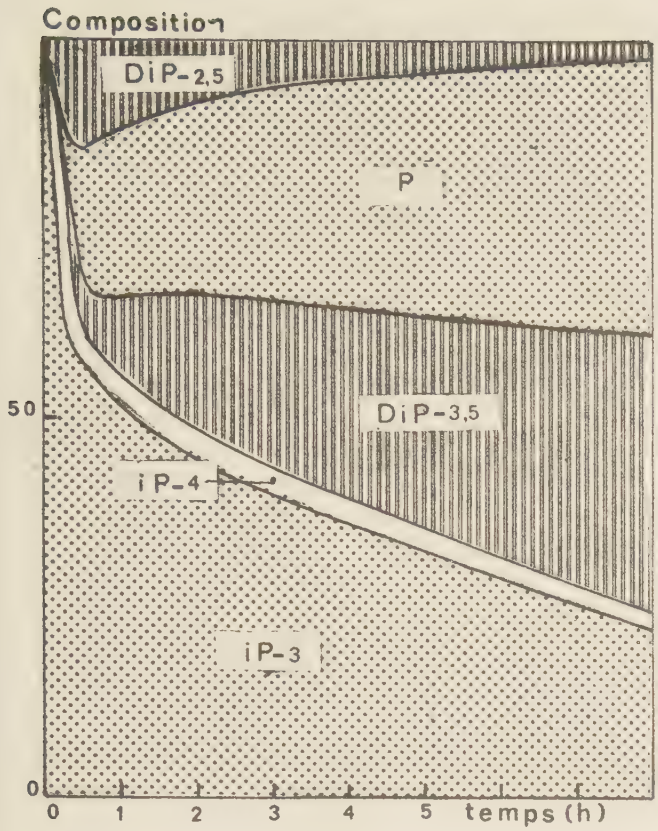


FIGURE 19

Isomérisation de l'isopropyl-3 phénol

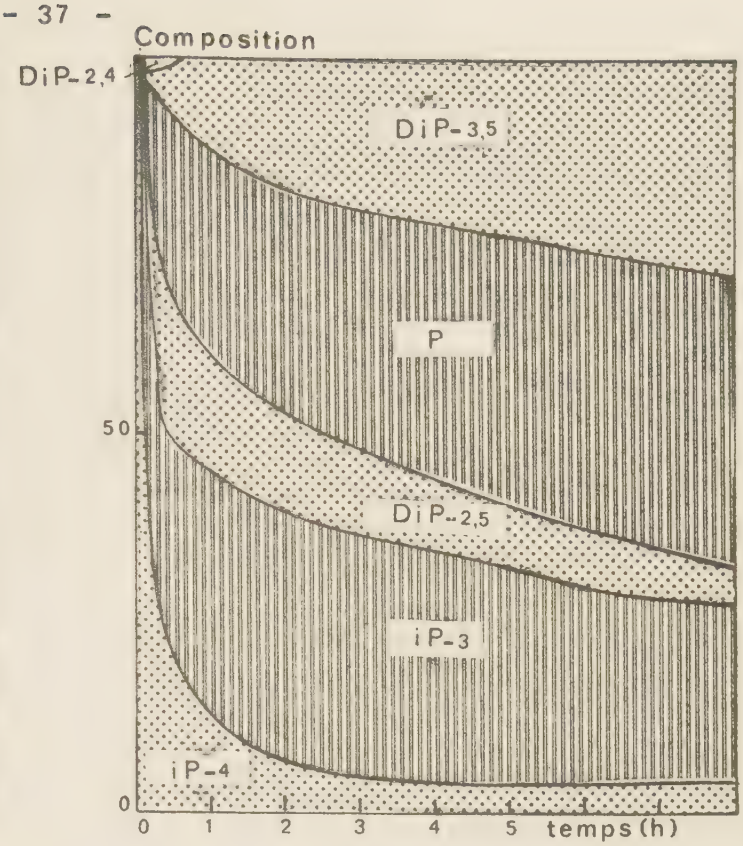


FIGURE 20

Isomérisation de l'isopropyl-4 phénol

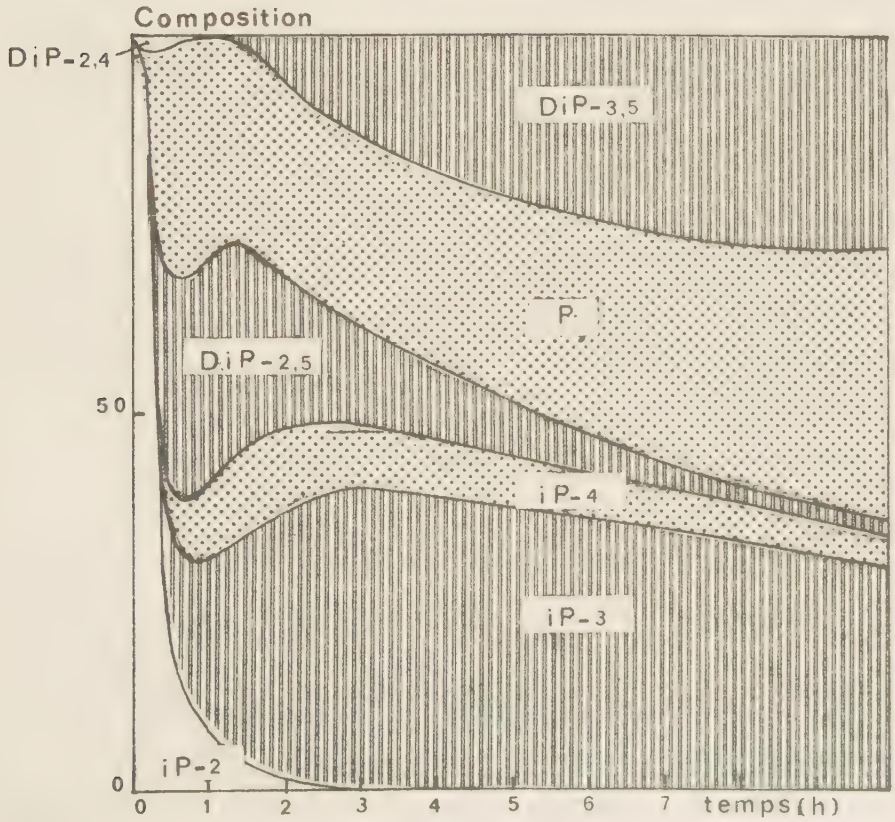


FIGURE 21

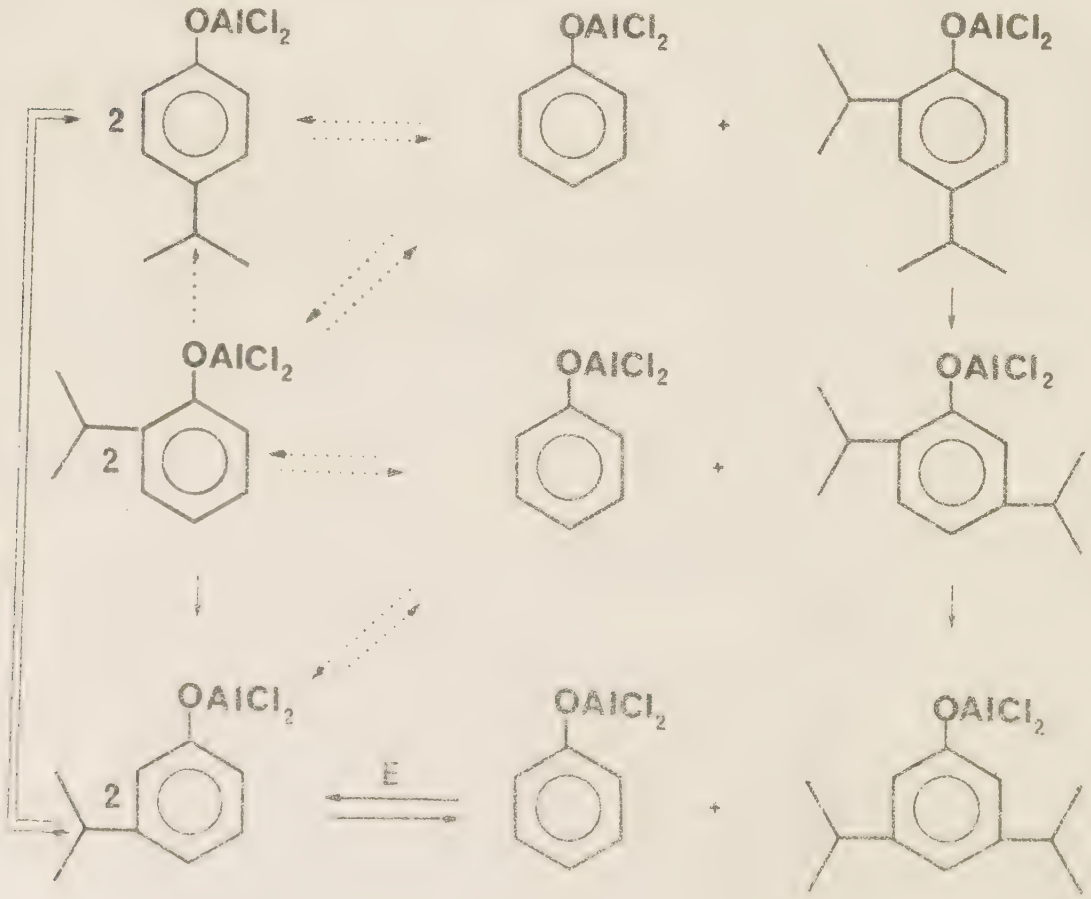
Isomérisation de l'isopropyl-2 phénol

continuellement de 1 à 8. La comparaison des figures 19 et 20 montre que l'isomérisation du méta en para est réversible bien que l'équilibre soit très déplacé en faveur du métaisopropylphénol.

- En ce qui concerne les réactions de transalcoylation, nous avons noté que le diisopropyl-2,4 phénol se forme en faible quantité et en début de réaction lorsque l'on utilise l'ortho et le paraisopropylphénol. Compte tenu du fait que le métaisopropylphénol ne donne pas de diisopropyl-2,4 phénol, il est vraisemblable que ce dernier corps se forme à partir du paraisopropylphénol.

- Le diisopropyl-2,5 phénol se forme dans les trois cas puis disparaît au cours du temps.

- Les réactions de transalcoylations du para en diisopropyl-2,4 phénol et de l'ortho en diisopropyl-2,5 phénol sont probablement équilibrés mais, les produits formés disparaissent par isomérisation en diisopropyl-3,5 phénol, l'équilibre est continuellement déplacé.



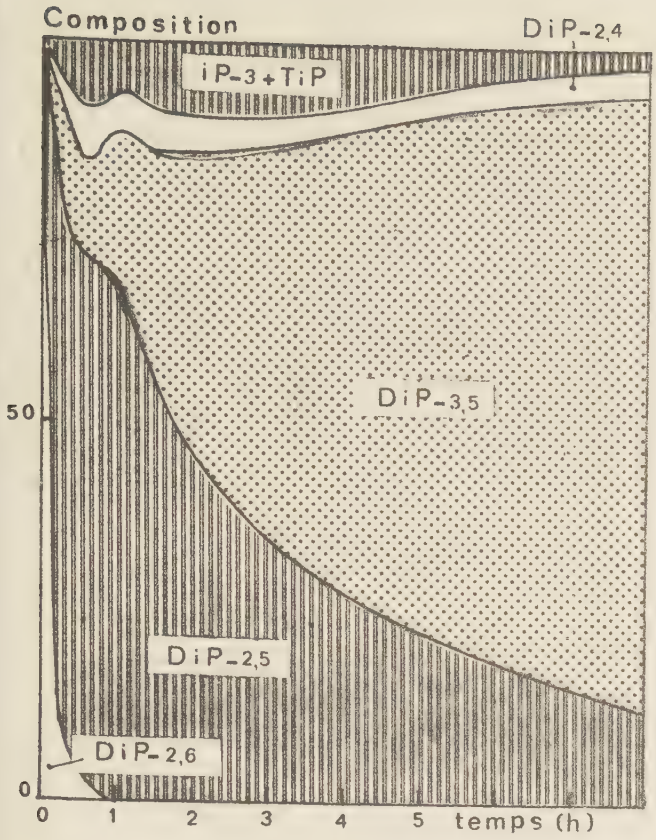


FIGURE 22

Isomérisation du diisopropyl-2,6 phénol

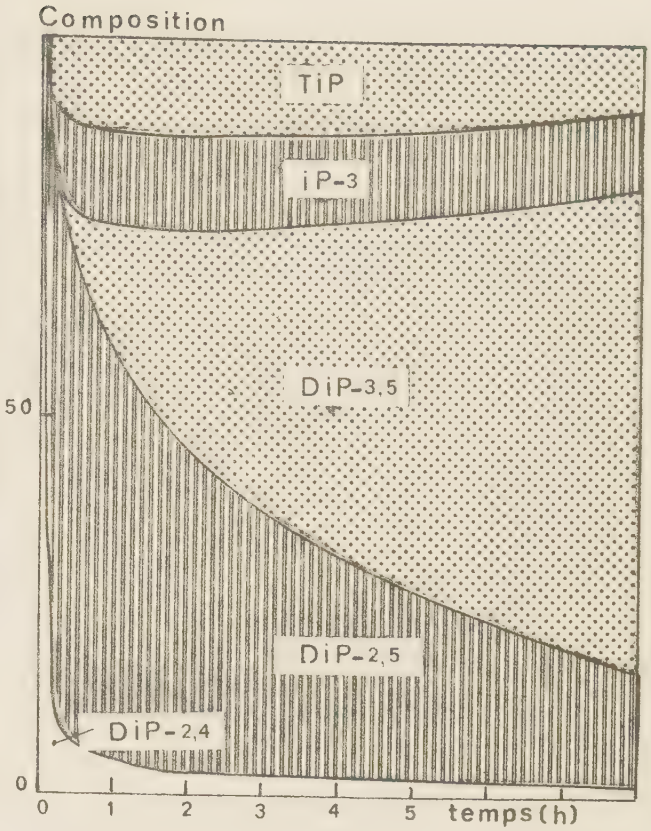


FIGURE 23

Isomérisation du diisopropyl-2,4 phénol

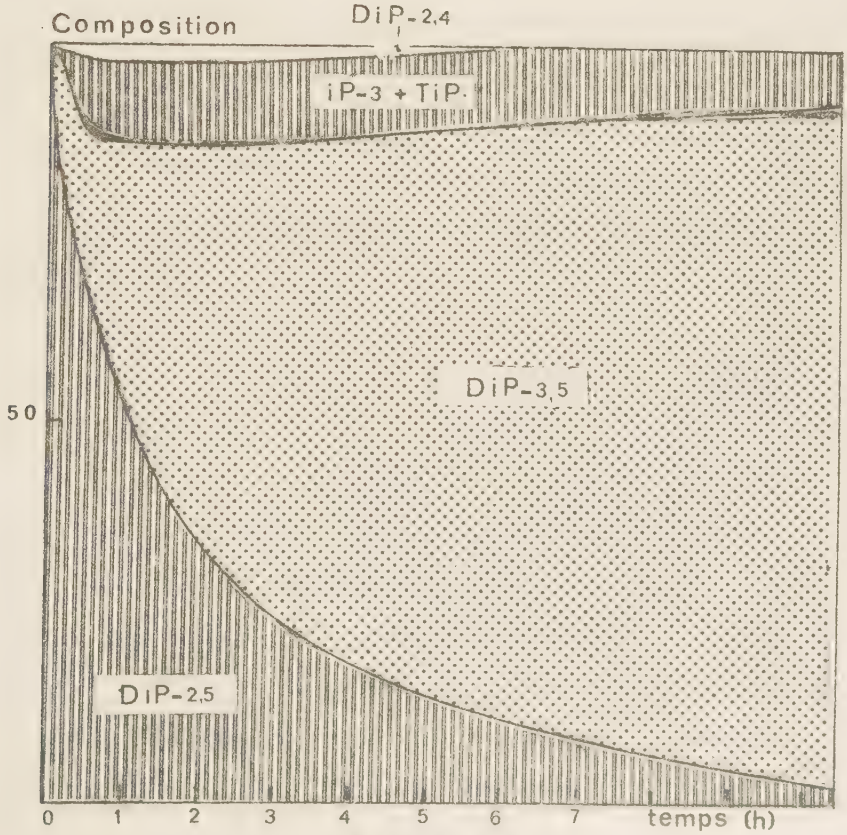


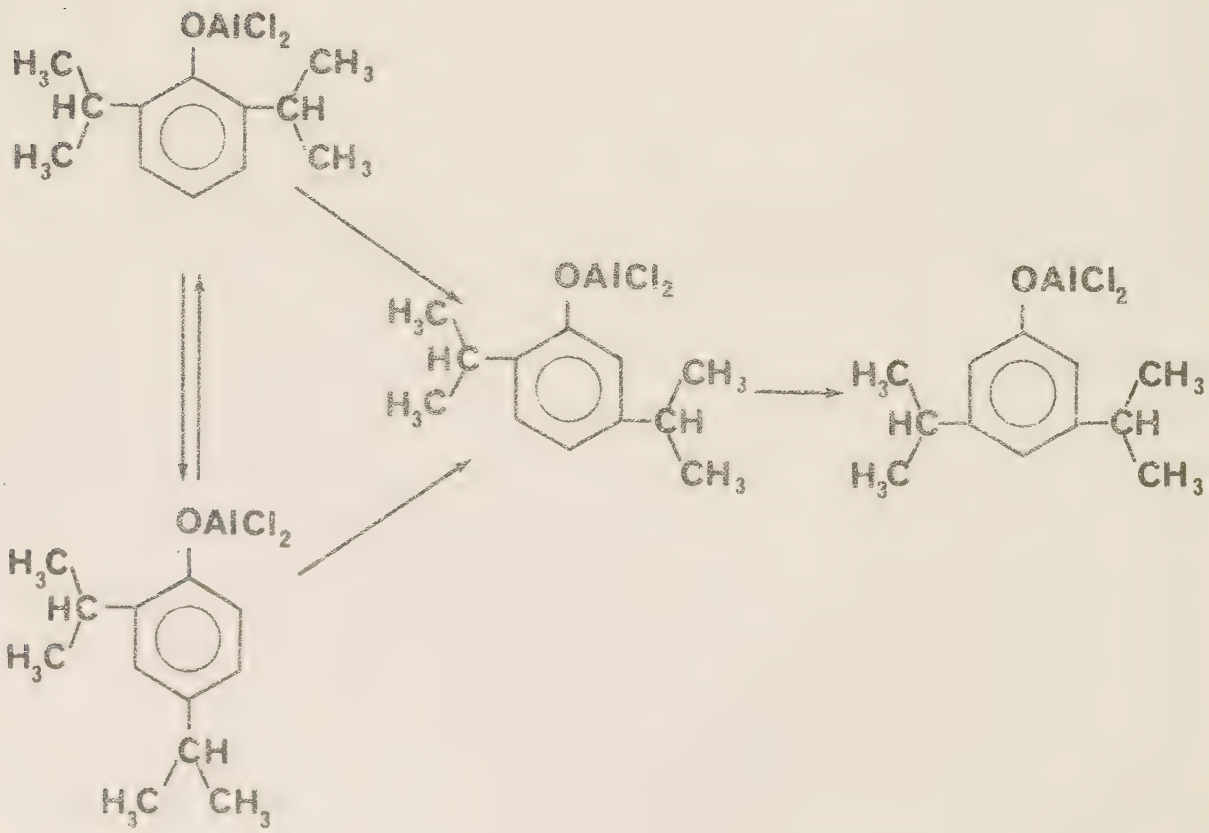
FIGURE 24

Isomérisation du diisopropyl-2,4 phénol

I - 5 - 2 - 2 - Transformations des diisopropylphénols.

Les transformations des diisorpopylphénols ont été effectuées à 25°C en présence de 1,5 moles de chlorure d'aluminium (réactions *12* , *13* , *14* et *15* , p. 192).

Les courbes représentant l'évolution des concentrations des diisopropylphénols au cours du temps sont données sur les figures 22, 23 et 24. Le diisopropyl-3,5 phénol reste incangé même au bout de 8 jours dans les conditions adoptées. Le schéma ci-dessous résume les transformations des diisopropylphénols.



chéma des transformations des diisopropylphénols

- Les diisopropyl-2,6 et-2,4 phénols se transforment très rapidement en diisopropyl-2,5 phénol qui à son tour s'isomérise en diisopropyl-3,5 phénol. Ainsi est confirmée l'instabilité des composés ayant un groupe isopropyle en ortho de l'OH, exception faite du diisopropyl-2,5 phénol qui conduit beaucoup plus lentement au diisopropyl-3,5 phénol.

- Enfin, le diisopropyl-3,5 phénol apparaît comme le terme stable de cette série.

- Nous avons observé au début des réactions, une très faible isomérisation réversible des composés dialcoylés en 2,6 et 2,4.

Le triisopropyl-2,4,6 phénol a été isomérisé dans les mêmes conditions(réaction *16*,p.192). Il conduit à trois isomères que nous n'avons pas caractérisés quant aux positions des groupes isopropyle sur le noyau. L'un des isomères formés devient prépondérant au cours du temps.

I - 6 - CONCLUSIONS.

L'étude de la réactivité du noyau phénolique concernant les réactions d'alcoylation que nous venons de relater, nous montre que l'on peut, suivant les conditions expérimentales et le catalyseur employé, obtenir tous les types de composés portant des substituants dans toutes les positions.

On remarque que les produits ortho et parasubstitués se forment à température plus basse que les métaalcoylphénols dans le cas des réactions catalysées par les acides protoniques. Dans le cas de celles catalysées par les acides de Lewis, les produits ortho et parasubstitués, lorsqu'ils se forment, ne subsistent plus peu après le début de la réaction et conduisent finalement aux composés métasubstitués. D'autre part, l'étude faite sur les phénomènes d'isomérisation nous a montré que les produits métasubstitués sont les termes finaux des réactions.

Il faut toutefois noter parmi les autres composés, une stabilité particulière des produits alcoylés en 2 et 5. Enfin, dans le cas de l'acide phosphorique, nous avons montré que la quantité de produits métasubstitués était fonction de l'acidité du milieu réactionnel.

Nous sommes donc en présence de deux déterminismes différents qui conduisent à des produits diversement substitués :

- le déterminisme cinétique qui conduit à des produits substitués en ortho et para de l'OH phénolique.
- le déterminisme thermodynamique qui conduit à des métaalcoylphénols.

Ces conclusions qui sont à nuancer dans le cas d'un phénol déjà alcoylé, conduisent aux règles de sélectivité suivantes :

- Sélectivité par rapport à l'hydroxyle phénolique (règles basées sur l'alcoylation du phénol)
  - . Le déterminisme cinétique conduit à des produits ortho et parasubstitués. En particulier, dans les conditions généralement adoptées, le groupe tertiobutyle se place presque sélectivement en para de l'hydroxyle.
  - . Le déterminisme thermodynamique conduit à des produits métaalcoylés ou à un équilibre entre les produits méta et paraalcoylés.
- Sélectivité par rapport au substituant.

On peut rappeler que pour les alcoylbenzènes, le déterminisme cinétique conduit à des produits alcoylés en ortho et para du substituant tandis que le déterminisme thermodynamique conduit à des produits métaalcoylés.

Dans le cas des alcoylphénols, il y a addition des deux types de sélectivité comme le montre l'alcoylation des méthylphénols qui a été plus particulièrement développée.

. Le déterminisme cinétique conduit essentiellement avec le méthyl-2 phénol à des produits substitués en ortho et para de l'hydroxyle, mais aussi à un peu de produits substitués en-3 et-5 qui sont des positions en ortho et para du substituant alcoyle.

Avec le méthyl-4 phénol, nous observons que l'effet de l'hydroxyle est supérieur à celui du méthyle. La plus grande réactivité observée pour le méthyl-3 phénol par rapport aux deux autres isomères s'explique aussi par le fait que dans ce cas et dans ce cas seulement, les deux effets s'additionnent, les trois positions substituées étant à la fois en ortho et para de l'OH et en ortho et para du méthyle.

Le déterminisme thermodynamique est aussi le résultat de la combinaison des deux déterminismes thermodynamiques relatifs l'un au phénol l'autre à l'alcoylbenzène correspondant. Le méthyl-3 phénol conduit au méthyl-3 alcoyl-5 phénol exclusivement. Les méthyl-2 et-4 phénols conduisent essentiellement à des produits substitués en méta de l'hydroxyle, les autres produits étant substitués en méta du groupe alcoyle ; des réactions de transalcoylation conduisent à un équilibre entre des produits monoalcoylés et dialcoylés.

Conjointement à ces règles de sélectivité, il est possible de proposer, à partir de cette étude, les règles d'alcoylation suivantes :

1) D'une manière générale, l'alcoylation successive par des groupes méthyle, éthyle, isopropyle et tertiobutyle ne peut se faire que dans cet ordre. Ainsi, un isopropylphénol ne peut être alcoylé par un groupe méthyle. Du fait de la réversibilité des réactions de FRIEDEL et CRAFTS, l'introduction d'un groupe méthyle nécessiterait des conditions expérimentales qui auraient pour résultat concomitant le départ du groupe isopropyle.

2) Nos expériences montrent sans exception que les métaalcoylphénols ne se forment que dans le cas où l'isomérisa-

tion des autres alcoylphénols est possible.

3) L'augmentation du caractère "acide" du milieu réactionnel provoque généralement une augmentation de la proportion du produit métaalcoylé.

4) L'acide phosphorique apparaît comme un catalyseur plus doux, favorisant les produits cinétiques,que le système chlorure d'aluminium - acide chlorhydrique qui permet dès la température ordinaire d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

5) Les phénates d'aluminium et de gallium sont, dans des conditions bien déterminées, des catalyseurs d'orthoalcoylation.

6) Le fluorure de bore est un catalyseur qui n'est généralement pas sélectif puisqu'il intéresse aussi bien l'O-alcoylation que la C-alcoylation en ortho et para du groupe OH.

7) A l'équilibre thermodynamique, il existe une certaine proportion d'isomère para substitué qui diminue lorsqu'on passe du groupe méthyle aux groupes éthyle,isopropyle et tertiobutyle.

L'application de ces conclusions nous a permis d'obtenir les différents isopropylphénols et de sélectionner les meilleures conditions de leurs préparations qui sont les suivantes :

- La préparation de l'ortho et du paraisopropylphénol peut être réalisée par condensation de l'alcool isopropylique et du phénol dans l'acide phosphorique à 90°C (réaction *1* , p. 194) La séparation des phénols présents s'effectue par simple distillation fractionnée sur colonne chargée.

- Le métaisopropylphénol est obtenu en condensant le chlorure d'isopropyle avec le phénol en présence de une mole et demie de chlorure d'aluminium à 45°C (réaction *2* , p. 194). Les impuretés présentes sont essentiellement le phénol et le diisopropyl-3,5 phénol qui se séparent aisément par distillation fractionnée.

- Le diisopropyl-2,6 phénol s'obtient par condensation du propène avec l'orthoisopropylphénol en présence de fluorure de bore à 12°C (réaction *3* , p. 194).

- Les meilleures conditions d'obtention du diisopropyl-2,4 phénol que nous avons trouvées consistent à condenser l'alcool isopropylique avec le paraisopropylphénol dans l'acide phosphorique (réaction *4* , p. 194). Le paraisopropylphénol et le triisopropyl-2,4,6 phénol restants sont séparés par distillation.

- Le diisopropyl-2,5 phénol peut s'obtenir aisément par isomérisation des diisopropyl-2,6 et 2,4 phénols par le chlorure d'aluminium à 25°C (réaction *5* , p. 194). Nous avons aussi alcoylé l'orthoisopropylphénol par le chlorure d'isopropyle en présence de chlorure d'aluminium en limitant le temps de réaction pour éviter l'isomérisation en diisopropyl-3,5 phénol (réaction *6* , p. 194).

- Le diisopropyl-3,5 phénol peut s'obtenir lui aussi par isomérisation de tous les autres diisopropylphénols (réaction *7* , p. 194), mais on peut aussi alcoyler le phénol par deux moles d'alcool isopropylique en présence de trois moles de chlorure d'aluminium à 50°C (réaction *8* , p. 194). Il est nécessaire d'adapter le temps de réaction pour obtenir la meil leure alcoylation en 3 et 5 et limiter la réaction de polymérisation du phénol ordinaire.

- Le triisopropyl-2,4,6 phénol a été préparé en utilisant un catalyseur mixte, acide phosphorique -BF_3, pour condenser le propène avec le phénol à la température de 30°C (réaction *9* , p. 194).

chapitre 2

ETUDE DES MECANISMES

CHAPITRE II

ETUDE DES MECANISMES

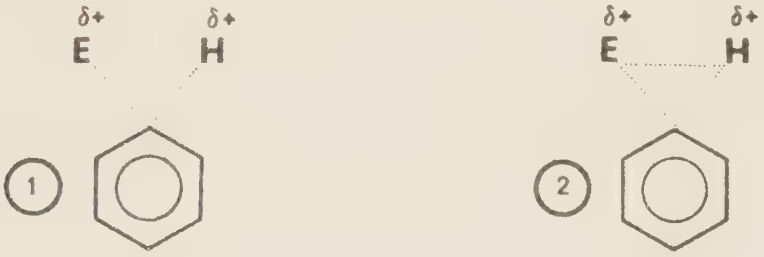
II - 1 - LA SUBSTITUTION ELECTROPHILE AROMATIQUE.

L'ensemble des réactions étudiées sont des substitutions électrophiles aromatiques. Les représentations les plus plausibles actuellement retenues pour de telles substitutions sont les suivantes (12, 13, 14, 15, 265). Deux mécanismes pour le remplacement du proton durant le processus de substitution apparaissent raisonnables.

II - 1 - 1 - Les différents mécanismes.

II - 1 - 1 - 1 - Mécanisme en une étape.

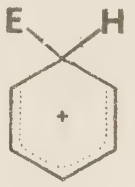
La formation d'une nouvelle liaison entre l'électrophile E et le noyau aromatique d'une part, l'exclusion du proton d'autre part, sont simultanées. L'état de transition dans ce cas peut se représenter par le schéma 1



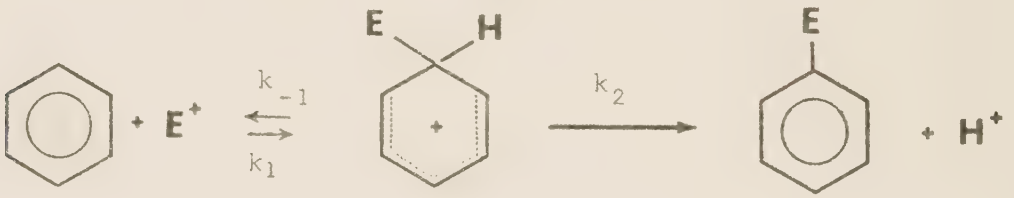
Avec un tel état de transition, le caractère aromatique est maintenu tout au long de la réaction. Un tel mécanisme requiert probablement un accepteur de proton. Depuis les travaux de BERLINER, il a été montré (261) que l'attaque électrophile par un donneur σ conduit à un intermédiaire présentant une liaison à trois centres. L'état de transition correspondrait donc au schéma 2 ; cependant l'intermédiaire ne peut se former en présence d'un donneur π tel qu'un hydrocarbure aromatique puisque les bases π sont plus fortes que les bases σ . Ce mécanisme apparaît donc comme peu plausible pour la substitution électrophile aromatique.

II - 1 - 1 - 2 - Mécanisme en deux étapes.

Dans une première étape, l'attaque de l'entité électrophile enlève deux électrons au sextet aromatique et donne un ion carbonium qui est un hybride de résonance. Dans une telle entité, la perte de stabilité du fait de l'interruption du sextet aromatique est compensée par la création d'une liaison σ et par l'existence de formes mésomères.



La deuxième étape du mécanisme est constituée par le départ du proton et la réapparition du caractère aromatique. Le schéma d'un tel mécanisme s'établit donc ainsi :



$$A_rH + E^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A_rHE^+ \xrightarrow{k_2} A_rE + H^+$$

Par application du principe de l'état stationnaire à l'intermédiaire A_rHE^+ on obtient :

$$\frac{d(A_rHE)^+}{dt} = 0 = k_1 (A_rH)(E^+) - k_{-1}(A_rHE)^+ - k_2(A_rHE)^+$$

La vitesse globale de la réaction s'écrit :

$$\frac{d(A_rE)}{dt} = k_2 \, (A_rHE)^+$$

or

$$(A_rHE)^+ = \frac{k_1}{k_2 + k_{-1}} \, (A_rH)(E^+)$$

soit finalement :

$$\frac{d(A_rE)}{dt} = \frac{k_2 \, k_1}{k_2 + k_{-1}} \, (A_rH)(E^+)$$

La constante de vitesse observée pour une telle réaction est :

$$k_{obs} = \frac{k_1 \, k_2}{k_2 + k_{-1}} = \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2}}$$

II - 1 - 2 - Complexes intermédiaires.

Deux types d'intermédiaires réactionnels ont été mis en évidence dans les réactions de substitution électrophile aromatique. Nous citerons en premier les complexes π pour lesquels l'accepteur n'est pas lié préférentiellement à un carbone aromatique mais à l'ensemble du sextet. De tels complexes ont été mis en évidence et isolés (14) par exemple entre les hydrocarbures aromatiques et les halogènes. L'existence de ces complexes dans les conditions de [illegible] ne constitue pas en soi une preuve de leur intervention dans le processus de substitution. De même, cela ne prouve pas qu'ils constituent l'état de transition. Nous citerons ensuite les complexes σ pour lesquels l'accepteur est lié à un carbone donné par une liaison σ et qui sont des ions carbonium du type suivant :

Dans de tels complexes, on a perte du caractère aromatique pour un carbone. De tels complexes ont été mis en évidence en particulier par H.C. BROWN (16) et D.A. Mac CAULAY (17, 18) en étudiant les différences de solubilité des hydrocarbures aromatiques dans les hydracides halogénés en l'absence et en présence d'acide de Lewis. Ces complexes sont souvent colorés et conducteurs. Plus récemment un grand nombre de complexes de ce type ont été mis en évidence par résonance magnétique nucléaire et même isolés par G.A. OLAH et coll. (19).

Il est probable que dans toutes les réactions de substitution électrophile aromatique un complexe σ est formé mais ceci n'exclut pas la formation avant, après ou avant et après d'un complexe π. Les preuves de l'existence d'un mécanisme incluant un complexe σ sont au nombre de deux.

- La première consiste en l'isolement à l'état cristallisé d'un certain nombre de complexes σ intermédiaires dans les réactions de substitution et leur transformation avec un haut rendement en produit de substitution par simple élévation de la température (262).

- La seconde réside dans l'existence,dans certains cas, d'un effet isotopique modifiant la vitesse de la réaction. Si nous reprenons l'expression de la constante de vitesse observée :

$$k_{obs} = \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2}}$$

on note que si $k_2 >> k_{-1}$ le rapport $\frac{k_{-1}}{k_2}$ est négligeable devant 1 et la constante devient k_1 ; la vitesse est donc gouvernée par la formation de l'état intermédiaire et il n'y a pas d'effet isotopique puisqu'il n'y a pas rupture de liaisons CH ou CD dans cette étape.

Si $k_2 << k_{-1}$ le terme $1 + \frac{k_{-1}}{k_2}$ peut être remplacé par $\frac{k_{-1}}{k_2}$ et en tenant compte de la constante de l'équilibre $K = k_1 / k_{-1}$, la constante observée devient :

$$k_{obs} = K\, k_2$$

Il y aura alors effet isotopique puisque la deuxième étape impose sa vitesse et consiste précisément en la rupture d'une liaison CH ou CD.

Dans les cas intermédiaires, on aura un effet isotopique plus ou moins marqué et traduit par l'expression générale de k_{obs}.

On est donc en présence de deux types d'intermédiaires qui peuvent intervenir dans l'étape limitante de la réaction sans être forcément l'état de transition. Suivant le postulat de G.S. HAMMOND (20), l'état de transition sera énergétiquement et structuralement plus proche de l'intermédiaire de plus haute énergie que des réactifs initiaux. Suivant les niveaux énergétiques relatifs des complexes π ou σ, la réaction sera donc déterminée par un état de transition voisin des uns ou des autres.

II - 1 - 3 - <u>L'état de transition</u>.

L'étude de ce mécanisme de la substitution électrophile aromatique a suscité ces dernières années un certain nombre de travaux. Une étude assez récente (21) distingue deux types de sélectivité dont l'examen doit permettre de connaître avec plus de précision la nature de l'état de transition.

- La sélectivité par rapport au substrat aromatique que nous nommerons sélectivité intermoléculaire et qui peut être représentée expérimentalement par le rapport k_T/k_B des constantes de vitesse d'une même réaction effectuée sur le toluène et sur le benzène.

- La sélectivité positionnelle ou "sélectivité intramoléculaire" que l'on peut apprécier expérimentalement par le rapport ortho/para des isomères formés.

Lorsque l'état de transition correspond à la formation du complexe π, le diagramme énergétique de la réaction a l'allure suivante :

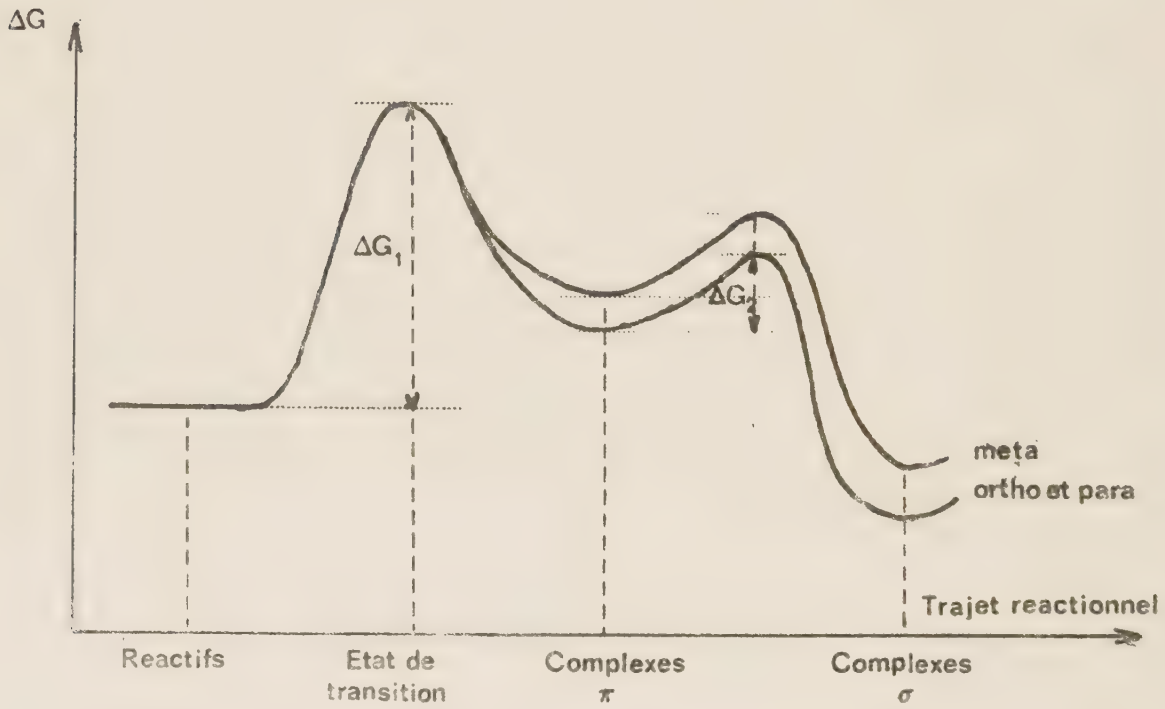


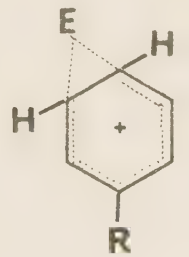
FIGURE 25

Diagramme énergétique de la substitution électrophile aromatique dans le cas où l'état de transition a la forme d'un complexe π

La formation du complexe π est dans ce cas irréversible. La transformation de ce complexe en complexe σ ne nécessite que le franchissement de la barrière énergétique de valeur ΔG_2 nettement inférieure à celle correspondant au retour aux produits initiaux.

On envisage habituellement la formation d'un complexe π comme une interaction reversible entre un électrophile faible (Br_2 ; I_2 ....) et un noyau aromatique mais on peut aussi envisager la formature d'un complexe π avec un électrophile fort. Dans les conditions des réactions de FRIEDEL et CRAFTS, l'électrophile fort n'existe pas à l'état d'ion libre tel NO_2^+, Br^+, mais le plus souvent à l'état de paire d'ions plus ou moins solvatée. Il est alors évident que pour arracher le cation à la forte interaction coulombienne et à la solvatation, il faut une énergie importante. C'est là l'origine de la barrière élevée correspondant à la valeur ΔG_1 que l'on doit franchir pour former un complexe π de ce type.

Un tel complexe π entre l'entité électrophile et une molécule aromatique, tel qu'un benzène monosubstitué doit être localisé sur certain carbone aromatique, en effet, la distribution des électrons π, dans le cas d'un benzène monosubstitué n'est pas uniforme et l'électrophile fort a une probabilité plus importante de se trouver dans les régions à haute densité électronique (en ortho et para d'un substituant donneur). Dans ce cas, on parlera d'un complexe π orienté. Certains auteurs ont même suggéré pour ces espèces, une structure pontée (22) (23) conforme au schéma suivant :



Une telle structure permet de rendre compte des isomérisations par déplacement 1 → 2 dans les dialcoylbenzènes.

Lorsque l'état de transition est proche des molécules de départ, l'étape déterminante étant la formation du complexe π orienté, la distribution des isomères est contrôlée par les hauteurs relatives des barrières énergétiques correspondant aux formations des complexes π et σ.

Au contraire, lorsque l'état de transition se rapproche d'un complexe σ le diagramme énergétique correspondant à la réaction a la forme suivante :

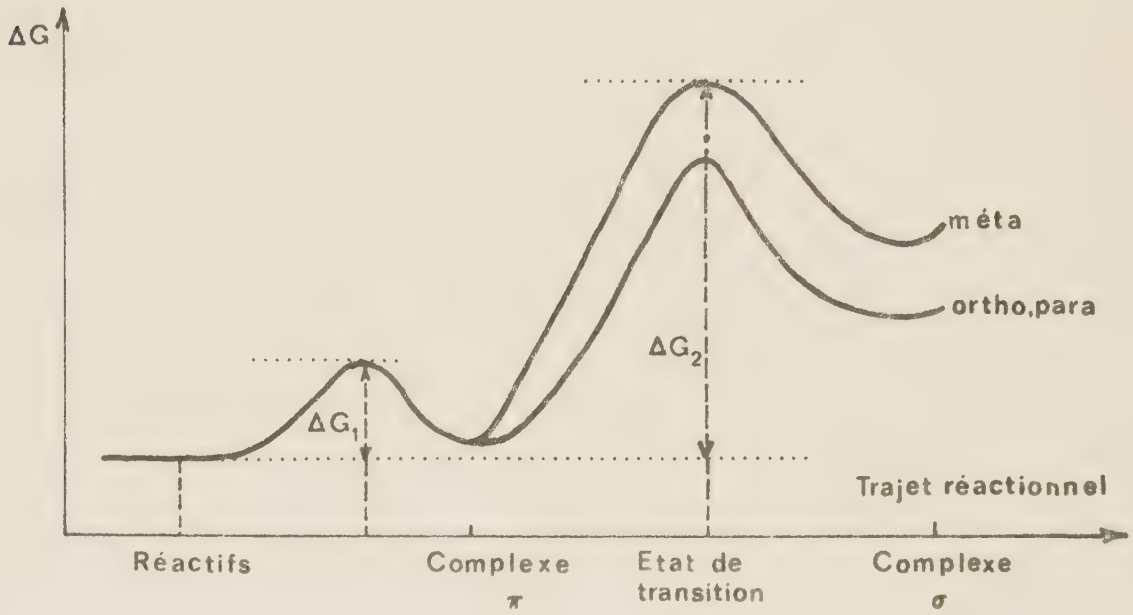


FIGURE 26

Diagramme énergétique de la substitution électrophile aromatique dans le cas où l'état de transition a la forme d'un complexe σ

La formation du complexe π est reversible ; c'est le cas, par exemple, de l'interaction entre en agent faiblement électrophile et un substrat aromatique. Conformément au postulat de G.S. HAMMOND, l'état de transition sera structuralement proche du complexe σ (intermédiaire de plus haute énergie). La distribution des isomères est réglée dans ce cas par la stabilité relative des ions benzénium et c'est l'ion benzénium para

substitué qui se forme dans le cas d'un substituant donneur d'électrons.

Nous n'avons pas représenté sur les diagrammes énergétiques la valeur de la barrière de potentiel correspondant à l'élimination du proton et conduisant aux produits de substitution. La hauteur de cette barrière par rapport à celle correspondant à l'état de transition précédemment envisagé, détermine l'existence d'un effet isotopique pour la réaction considérée.

Notons enfin qu'entre les 2 cas extrêmes pour lesquels les barrières de potentiel propres aux complexes π ou σ sont nettement différenciées, il peut exister tout une gamme de cas intermédiaires.

II - 1 - 4 - Les facteurs déterminant la nature de l'état de transition.

Les valeurs des sélectivités inter et intramoléculaires vont nous permettre de préciser la nature de l'état de transition pour une réaction donnée.

Dans le cas des réactions pour lesquelles l'état de transition se rapproche des molécules de départ, la formation du complexe π étant l'étape déterminante, la sélectivité intermoléculaire restera faible ; en effet, l'adjonction d'un groupe alcoyle sur le noyau benzénique, n'affecte pas beaucoup la stabilité des complexes π correspondants. La sélectivité intramoléculaire (1/2 ortho/para) sera faible et le rapport aura voisin de 1 puisque la distribution des isomères est réglée dans ce cas par la transformation du complexe π orienté. L'orientation d'un tel complexe en ortho et para se fera en accord avec les charges π portées par les atomes correspondants et conduira à une faible sélectivité.

Dans les réactions pour lesquelles l'état de transition correspond à un complexe σ, les deux sélectivités seront réglées par la même barrière de potentiel ΔG_2 et elles ne seront plus indépendantes. On doit s'attendre dans ce cas à des corrélations possibles entre les deux types de sélectivité. La sélectivité intramoléculaire sera élevée car elle dépend de la stabilité des ions benzénium formés correspondant aux différents isomères. L'ion benzénium le plus stable est l'ion benzénium parasubstitué et par suite le rapport : $\frac{1}{2}$ ortho/para diminue. La sélectivité intermoléculaire sera elle aussi importante puisque l'adjonction d'un groupe alcoyle ou donneur d'électrons stabilise l'ion benzénium correspondant.

La nature des réactifs et les conditions de la réaction influent sur la nature de l'état de transition et sans avoir une connaissance complète du mécanisme on peut d'après les travaux récents se faire une idée des conditions qui conduisent à un état de transiton σ ou π. L'étude de la condensation des halogénures de benzyle diversement substitués sur le benzène et le toluène a permis à G.A. OLAH et ses collaborateurs (24) de préciser cette question.

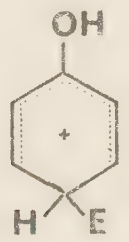
L'augmentation du pouvoir électrophile par l'utilisation d'halogénures de benzyle substitués en ortho et para par des groupes attracteurs d'électrons, entraîne une faible sélectivité intermoléculaire (k_T/k_B faible) et une augmentation du rapport ortho/para donc une faible sélectivité intramoléculaire. L'état de transition dans le cas d'un électrophile fort ou d'une molécule aromatique faiblement nucléophile ressemble donc plus aux molécules de départ qu'au complexe σ.

La diminution du pouvoir électrophile ,en utilisant des halogénures de benzyle substitués en ortho et para par des groupes donneurs d'électrons, entraîne des sélectivités inter et intramoléculaires élevées,le rapport $\frac{1}{2}$ ortho/para diminue. L'état de transition dans ce cas ressemble au complexe σ.

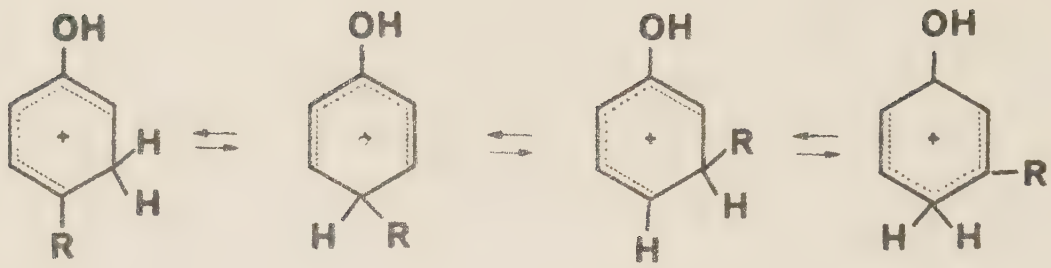
Il faut noter que bien que ce soit un facteur important, le pouvoir électrophile du réactif n'est pas le seul facteur déterminant la nature de l'état de transition. Il est possible de faire le même raisonnement sur la basicité du substrat aromatique. Notons que le pouvoir électrophile du réactif est en fait le pouvoir électrophile d'un système plus complexe constitué du réactif du catalyseur et du solvant.

II - 1 - 5 - Le mécanisme des isomérisations.

Il semble admis que le mécanisme des isomérisations des alcoylphénols commence par la protonation du carbone du noyau portant le groupe alcoyle (25, 26) susceptible de se déplacer. La première étape consiste donc en un retour en arrière sur le trajet réactionnel allant jusqu'à un complexe σ ou ion qui, dans l'exemple de l'isomérisation d'un paraalcoylphénol en isomère métasubstitué, pourrait être du type suivant :

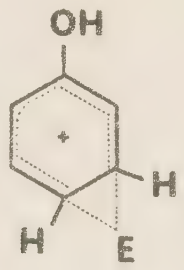


Cette étape est celle envisagée dans l'isomérisation des alcoylbenzènes par D.A. Mac CAULAY et A.P. LIEN (27, 28). La deuxième étape serait l'isomérisation de ce complexe en un ou plusieurs autres complexes σ. La protonation précédente rendrait plus labile la liaison entre le groupe alcoyle et le noyau permettant ainsi la migration de ce groupe alcoyle par un déplacement 1-2, de la position para à la position méta en particulier.



L'isomérisation pourra donc se produire par l'intermédiaire d'un état de transition qui ressemble plus ou moins à l'un ou à l'autre des complexes σ envisagés suivant leur stabilité. L'étape déterminante serait donc l'étape au cours de laquelle le groupe alcoyle se déplace, d'un carbone à l'autre.

Notons que dans le cas d'une réaction intramoléculaire il est très difficile de se prononcer sur la nature exacte du complexe intervenant dans l'étape déterminante. Si la plupart des auteurs suggèrent un complexe σ, il est évident qu'un complexe π orienté du type ci-dessous pourrait être aussi l'intermédiaire.



Dans le cas des réactions intermoléculaires, il est possible d'envisager un retour plus important sur le trajet réactionnel, retour qui sans aller jusqu'à l'état initial correspondant à une désalcoylation complète, doit aller jusqu'à un point où le groupe alcoyle est très faiblement lié au noyau aromatique (29). Dans le cas des groupes alcoyle secondaires ou tertiaires un mécanisme de ce type est hautement probable (227).

Comme dans le cas de la réaction d'alcoylation, les complexes mis en jeu conduisent aux produits de la réaction par l'élimination d'un proton. Cette élimination peut se faire par l'intermédiaire d'un complexe π et la barrière énergétique correspondant à la formation d'un tel complexe règlera là encore l'existence d'un effet isotopique.

Lorsqu'on envisage pour expliquer une isomérisation un retour plus ou moins prononcé le long du trajet réactionnel, il est évident que tous les isomères ne sont pas soumis aux mêmes contingences. En effet, un métaalcoylphénol correspondant d'une part au plus stable des isomères et d'autre part au moins stable des complexes , devra franchir une barrière énergétique élevée pour redonner des produits initiaux ou un état proche de ces derniers. Par suite la désalcoylation, même partielle, d'un métaalcoylphénol est beaucoup plus difficile que la désalcoylation correspondante d'un para ou d'un ortho-alcoylphénol. En conséquence, un tel isomère s'accumule aux dépens des deux autres. Si dans les conditions choisies les trois réactions correspondant aux trois isomères sont réversibles, on atteindra au bout d'un temps plus ou moins long l'équilibre thermodynamique entre les constituants.

II - 2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION.

Afin de saisir tous les aspects de la réaction d'alcoylation des phénols nous prendrons en considération :

- *Les réactifs qui sont ici les phénols et les agents d'alcoylation.*
- *Les produits obtenus.*
- *Le milieu réactionnel qui est constitué essentiellement par le solvant et le catalyseur. Les réactifs conduisent dans le milieu réactionnel à l'entité réagissante.*

Nous avons cherché dans les chapitres suivants :

- les entités actives, c'est-à-dire les entités dont la présence aux côtés des réactifs est indispensable pour que la réaction s'effectue.
- les entités réagissantes, c'est-à-dire les entités résultant des interactions des réactifs avec le milieu réactionnel.

II - 2 - 1 - Condensation en présence d'un acide protonique : l'acide phosphorique.

II - 2 - 1 - 1 - Mise en évidence d'une entité active.

L'étude de l'influence de la concentration de l'acide phosphorique, exprimée par le rapport P_2O_5/H_2O, dans la réaction :

nous a montré que le taux de transformation du phénol augmentait brutalement au voisinage de la concentration 0,30. Dans le but d'expliquer cette brusque variation, nous avons comparé ce taux de transformation à la composition de l'acide utilisé. Nous avon porté sur la figure 27 en fonction du rapport P_2O_5/H_2O d'une part la variation du taux de transformation, d'autre part le nombre de moles d'acide pyrophosphorique $H_4P_2O_7$ pour cent moles d'acide. Le nombre de moles d'acide pyrophosphorique a été tiré des travaux de A.L. HUTI et P.A. GARTAGANIS (30) qui ont déterminé la composition des mélanges obtenus en chauffant en ampoules scellées des proportions différentes d'anhydride et d'acide phosphorique. Ils ont montré l'influence prépondérante de la

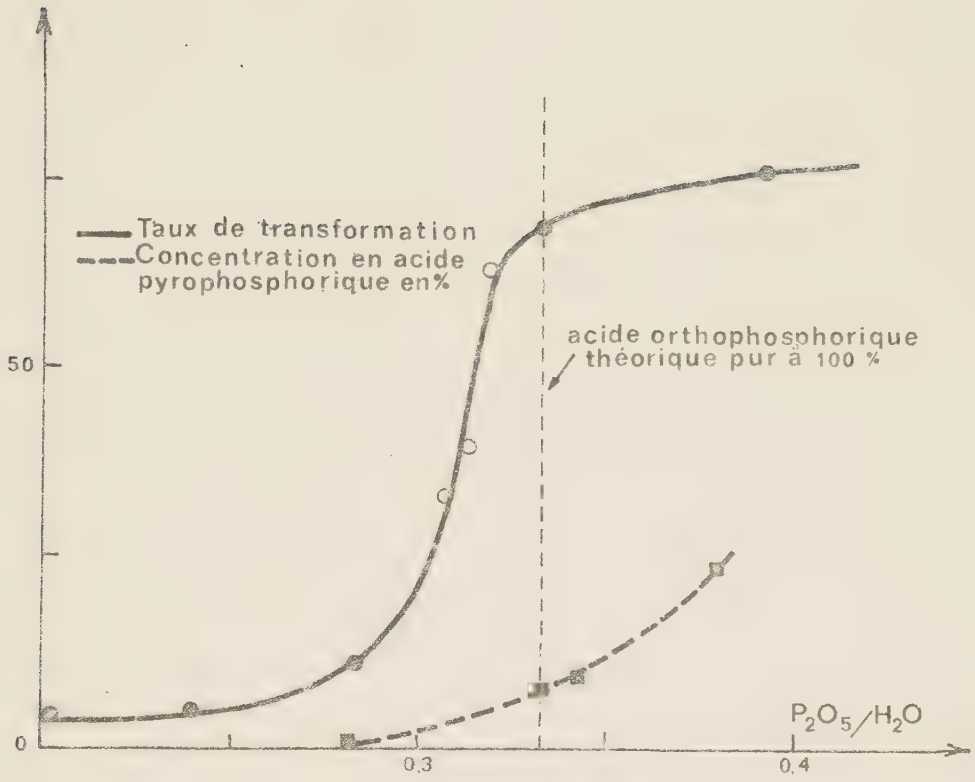


FIGURE 27

Evolution du taux de transformation en fonction de la concentration de l'acide phosphorique

concentration et la très faible influence de la température de chauffage sur la composition de ces mélanges. Nous constatons une augmentation similaire du taux de transformation et de la concentration en acide pyrophosphorique. Nous observons aussi sur la figure 27 que le taux de transformation est indépendant de la manière dont le rapport P_2O_5/H_2O a été obtenu : soit par dissolution d'anhydride phosphorique dans l'acide orthophosphorique à 85 % soit par adjonction d'acide pyrophosphorique dans le même acide. Enfin, la même réaction effectuée en présence d'acide pyrophosphorique pur conduit à un taux de transformation de 70 % au bout de trente minutes seulement et nous avons montré au cours de la première partie que l'emploi d'acide pyrophosphorique permettait de condenser les alcools primaires éthylique et méthylique avec le phénol.

Les résultats que nous avons obtenus sont à rapprocher de ceux obtenus par G.E. LANGLOIS et J.E. WALKEY, rapportés dans "CATALYSIS" par P.H. EMETT, et évoqué récemment (8, 31) : la vitesse de polymérisation des différentes oléfines est maximale lorsque la concentration de l'acide phosphorique utilisée est P_2O_5/H_2O : 0,28 à 0,34. Ce domaine de concentration est celui pour lequel nous avons obtenu des résultats intéressants dans la condensation alcool-phénol et de plus il correspond à la présence de l'acide pyrophosphorique.

Ces résultats mettent bien en évidence le rôle joué par l'acide pyrophosphorique qui apparaît comme l'entité active (32) dans les réactions envisagées. On peut penser que c'est son caractère plus acide que celui de l'acide orthophosphorique qui lui permet d'être un excellent agent de condensation. On ne peut en effet le considérer comme un simple agent déshydratant, étant donné les relativement faibles concentrations auxquelles il intervient. On doit noter cependant que le milieu acide phosphorique est nécessaire à la réalisation de condensation alcool-phénols puisque de faibles quantités d'acide pyrophosphorique dans le phénol ne conduisent pas à une transformation.

II - 2 - 1 - 2 - Sélectivités intra et intermoléculaires.

L'examen des différentes sélectivités nous permet de préciser le mécanisme et d'approcher la nature de l'état de transition de la réaction d'alcoylation.

La sélectivité intermoléculaire s'exprime habituellement par le rapport k_T/k_B des constantes de vitesses des réactions d'alcoylation relatives au toluène et au benzène. Les expériences que nous avons effectuées ne nous permettent pas d'accéder directement aux constantes de vitesse et nous avons comparé les rapports des taux de transformation des différents méthylphénols à ceux obtenus avec le phénol dans les mêmes conditions lors de l'isopropylation.

RAPPORT DES TAUX DE TRANSFORMATION METHYLPHENOL/PHENOL	
Méthyl-2 Phénol	1,0
Méthyl-3 Phénol	0,9
Méthyl-4 Phénol	1,3

TABLEAU VII

Sélectivité intermoléculaire lors de l'isopropylation des méthylphénols

Les différences observées ne sont pas significatives et ces valeurs sont toutes voisines de 1, ce qui nous conduit à une faible sélectivité par rapport au substrat. En ce qui concerne la sélectivité intramoléculaire exprimée par le rapport $\frac{1}{2}$ ortho/para, on peut remarquer qu'elle évolue beaucoup dans la série des agents alcoylants utilisés. On obtient pour ces rapports les valeurs suivantes :

- alcool éthylique 0,95
- alcool isopropylique 0,80
- alcool tertiobutylique ou isobutène 0,05

La réaction d'isopropylation du phénol ordinaire semble donc comporter un état de transition proche des molécules de départ puisque les sélectivités intermoléculaires et intramoléculaires sont faibles. Naturellement, dans le cas de la réaction de tertiobutylation, la faible sélectivité intramoléculaire observée peut être due à l'effet stérique propre au groupe tertiobutyle mais cet effet est difficile à apprécier.

II - 2 - 2 - Condensation en présence d'un acide de Lewis.

Comme nous l'avons vu dans la première partie de notre travail, les réactions de condensation des phénols avec les alcools et les halogénures d'alcoyle conduisent souvent à des métaalcoylphénols lorsqu'on utilise le chlorure d'aluminium. Les métaalcoylphénols étant des produits recherchés, il en résulte que ces réactions présentent une certaine importance. C'est pour cette raison que nous avons tenté de déterminer dans ce cas les entités actives et les entités réagissantss. Nous envisageons donc successivement de déterminer l'influence de la concentration en chlorure d'aluminium sur l'évolution de la réaction, les entités actives ainsi que les entités réagissantes correspondant aux différents réactifs mis en jeu.

II - 2 - 2 - 1 - Evolution des réactions en fonction de la concentration en chlorure d'aluminium.

Les résultats relatifs à la réaction *(1)* effectuée dans les conditions précisées en annexe A2-6 ont été reportés dans le tableau suivant.

Mole $AlCl_3$ / Mole phénol	Moles de phénol transformées (en moles %)	Moles d'IprCl transformées (en moles %)	Composition des mélanges réactionnels (moles %)				
				Isopropylphénols			
			Phénol	Ortho	Méta	Para	Di
0	0	0					
0,1	0	0					
0,25	0	0					
0,33	7,5	7,5	92,5	5,1	0,5	1,7	
0,42	38,3	38,9	61,6	20,8	1,7	15,3	0,5
0,50	66,8	93,4	38,2	16,9	13,2	13,8	22,8
6,75	78,3	99,3	21,7	14,7	24,7	17,6	21,0
1,50	72,9	99,9	27,1	0,7	38,7	6,3	27,0

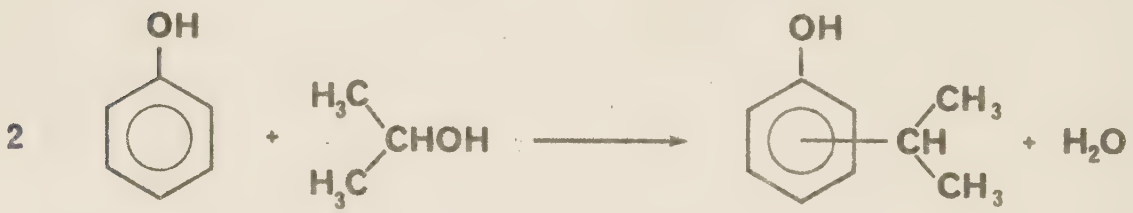
TABLEAU VIII

Evolution de la réaction (1) en fonction de la concentration en chlorure d'aluminium

La première conclusion que nous pouvons tirer de ce tableau est qu'en-dessous d'une concentration en chlorure d'aluminium voisine de 0,33 mole par mole de phénol la réac-

tion n'a pas lieu. La seconde conclusion est que les réactions d'isomérisation prennent de l'importance au fur et à mesure que la concentration en chlorure d'aluminium augmente. Nous observons en effet l'augmentation du taux de métaisopropylphénol formé par isomérisation des autres isopropylphénols. Lorsque nous utilisons la concentration la plus faible possible compatible avec la marche de la réaction,les résultats correspondent au déterminisme cinétique ; le groupe alcoyle se porte en ortho et para du groupe hydroxyle. Seul un excès de chlorure d'aluminium conduit aux réactions d'isomérisation et de dismutation permettant d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

En ce qui concerne la réaction (2) du phénol avec l'alcool isopropylique nous n'avons pas pu obtenir de transformation pour des quantités équimoléculaires de phénol et de chlorure d'aluminium. Ce résultat



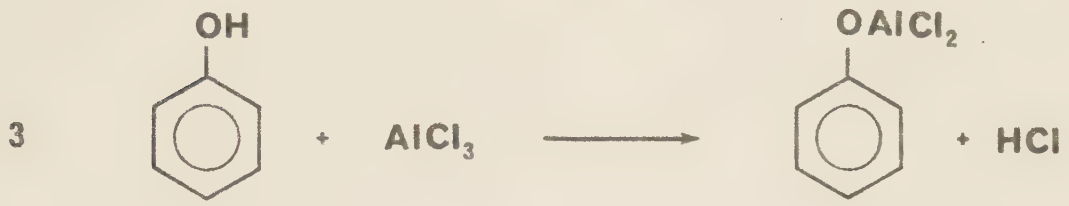
a déjà été signalé (33, 34). La réaction phénol-alcool isopropylique nécessite donc des quantités de chlorure d'aluminium supérieure à une mole par mole de phénol.

II - 2 - 2 - 2 - Entités intervenant dans la réaction de condensation alcool-phénol en présence de chlorure d'aluminium.

Nous avons essayé de préciser en l'absence de toute réaction d'alcoylation l'action du chlorure d'aluminium sur le phénol et sur l'alcool isopropylique afin de connaître les

entités réagissantes correspondant à ces deux réactifs.

Le phénol donne lieu à une réaction très exothermique avec le chlorure d'aluminium. G. PERRIER (35) a montré que l'addtion d'une mole de phénol à une mole de chlorure d'aluminium conduit après départ d'une mole d'acide chlorhydrique à un composé cristallisé conformément à la réaction (3).



Nous avons repris cette étude dans les conditions de nos réactions d'alcoylation, en particulier en solution dans le dichloro-1,2 éthane à la température ordinaire. La méthode expérimentale employée est précisée en annexe A2-6 et les conclusions que nous pouvons tirer de cette expérience sont les suivantes.

- La réaction est effective dans le dichloro-1,2 éthane même à la température ordinaire puisque le chlorure d'aluminium se dissout totalement lorsqu'on ajoute le phénol. Le composé obtenu est soluble dans le dichloro-1,2 éthane au moment de sa formation.

- L'acide chlorhydrique produit au cours de la réaction reste en grande partie dans la solution.

- En ce qui concerne la formule du composé obtenu, l'analyse complète du chlore, de l'aluminium et de la partie organique nous a donné une composition correspondant à la formule brute $C_6H_5OAlCl_2$ sans hypothèse sur l'assemblage des différents éléments sauf en ce qui concerne la partie organique puisque le dosage par spectrophotométrie ultraviolette

nous a donné la proportion de groupe C_6H_5O. Le point de fusion trouvé est 185°C ; G. PERRIER donne 181-183°C (35) et BADDELEY 175-180°C (36). Enfin, ce composé est cristallisé et il lui correspond le diagramme DEBYE-SCHERRER suivant :

d (Å)	I/I_o	d (Å)	I/I_o
8,1	F	3,10	m
6,9	m	3,02	tf
6,4	TF	2,86	tf
6,1	f	2,75	f
5,6	m	2,67	f
5,1	tf	2,58	f
4,67	tf	2,48	f
4,52	tf	2,34	tf
4,17	m	2,22	f
3,95	TF	2,00	tf
3,80	TF	1,93	tf
3,25	F	1,90	tf
3,23	TF	1,88	m

TF : très forte ; F : forte ; m : moyenne ;
f : faible ; tf : très faible

TABLEAU IX

Diagramme DEBYE-SCHERRER du composé $C_6H_5OAlCl_2$

La même réaction effectuée avec l'alcool conduit après évaporation à un solide amorphe que nous n'avons pas pu faire cristalliser. L'analyse du chlore et de l'aluminium ne donne pas une composition conforme au composé $C_3H_7OAlCl_2$ déjà

signalé par C.A. THOMAS (37) et que plusieurs auteurs font intervenir dans les mécanismes d'alcoylation par les alcools en présence de chlorure d'aluminium.

Nous avons alors refait l'expérience précédente en récupérant dans un piège à azote liquide la phase gazeuse qui s'échappe du vase réactionnel. Après lavage à l'eau pour éliminer l'acide chlorhydrique, nous avons analysé la phase organique obtenue, par chromatographie en phase gazeuse et nous avons trouvé outre le dichloro-1,2 éthane entraîné, du chlorure d'isopropyle. La suite des réactions intervenant est donc probablement la suivante :

$$(4) \quad C_3H_7OH + AlCl_3 \rightarrow C_3H_7OAlCl_2 + HCl$$

$$(5) \quad C_3H_7OAlCl_2 \rightarrow C_3H_7Cl + AlOCl$$

La réaction (5) est probablement incomplète et ceci explique que le mélange obtenu ne puisse être caractérisé sous la forme d'un produit cristallisé de composition définie en chlore et en aluminium.

Il est néanmoins démontré que l'action du chlorure d'aluminium sur l'alcool isopropylique conduit au chlorure d'isopropyle.

Nous avons donc démontré que dans la réaction de condensation phénol-alcool isopropylique en présence de chlorure d'aluminium les deux entités réagissantes sont d'une part le chlorure d'isopropyle et d'autre part le composé $C_6H_5OAlCl_2$.

II _ 2 - 2 - 3 - Comportement des entités réagissantes au cours de la réaction d'alcoylation.

Après avoir mis en évidence l'existence de deux entités réagissantes, nous allons examiner leur comportement au cours de la réaction d'alcoylation. Le but de cette étude étant seulement de préciser le comportement des entités réagissantes, nous avons

indiqué si la réaction avait lieu ou non sans nous préoccuper des rendements, en considérant cependant que la réaction avait lieu lorsque les taux de transformation étaient supérieurs à 10 %.

La réaction (*6*) de $C_6H_5OAlCl_2$ fraîchement préparé avec l'alcool isopropylique ne conduit à aucune transformation tandis que la réaction (*7*) avec le chlorure d'isopropyle conduit à des isopropylphénols.

(*6*) $C_6H_5OAlCl_2 + C_3H_7OH \rightarrow$ pas de transformation

(*7*) $C_6H_5OAlCl_2 + C_3H_7Cl \rightarrow$ transformation

La réaction (*6*) ne peut avoir lieu puisqu'en l'absence de chlorure d'aluminium libre, l'alcool isopropylique ne se transforme pas en chlorure d'isopropyle conformément aux réactions (*4*) et (*5*). Ceci confirme donc qu'une entité réagissante est bien le chlorure d'isopropyle dont nous avons mis déjà en évidence la formation au cours de la réaction du chlorure d'aluminium avec l'alcool isopropylique.

Si au lieu de mettre en oeuvre le composé $C_6H_5OAlCl_2$ "in situ" fraîchement préparé, ce composé est utilisé après cristallisation et redissolution dans le dichloro-1,2 éthane l'entité active $C_6H_5OAlCl_2$ obtenue est totalement débarrassée d'acide chlorhydrique. La réaction (*8*) montre que dans ces conditions ce composé ne réagit pas avec le chlorure d'isopropyle.

(*8*) $C_6H_5OAlCl_2 + C_3H_7Cl \rightarrow$ pas de transformation
redissous

Si l'acide chlorhydrique sec, gazeux est envoyé au sein de la phase gazeuse située au-dessus de la solution, la réaction n'a toujours pas lieu. Par contre l'envoi du même acide chlorhydrique au sein de la solution conformément à la réaction (*8*) conduit a une transformation en isopropylphénols.

(9) $C_6H_5OAlCl_2$ + C_3H_7Cl $\xrightarrow{HCl}$ transformation

redissous

L'acide chlorhydrique apparaît donc comme une entité active de la réaction phénol-chlorure d'isopropyle dans le dichloro-1,2 éthane. Nous pouvons même ajouter que la présence de l'acide chlorhydrique au sein de la solution est nécessaire. Remarquons que dans les réactions de condensation avec le phénol l'acide chlorhydrique est toujours présent puisque lors de la formation de $C_6H_5OAlCl_2$ une grande partie de l'acide formé reste au sein de la solution.

II - 2 - 2 - 4 - Conclusions.

Cette étude du mécanisme des réactions de condensation en présence de chlorure d'aluminium permet de tirer les conclusions suivantes :

- La réaction du chlorure d'aluminium avec l'alcool isopropylique conduit dès la température ambiante au chlorure d'isopropyle.

- L'entité réagissante correspondant à l'agent d'alcoylation est toujours le chlorure d'isopropyle. Celui-ci peut être ajouté directement ou formé par action de l'alcool sur le chlorure d'aluminium en excès.

- L'acide chlorhydrique est une entité active nécessaire à la réaction.

- L'excès de chlorure d'aluminium favorise les isomérisations et éventuellement les transalcoylations permettant ainsi d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

II - 2 - 3 - Comportement en milieu fortement acide des alcoylphénols ; leur protonation.

Afin de connaître les entités réagissantes correspondant aux phénols dans les milieux acides, nous avons examiné par résonance magnétique nucléaire le comportement de ces phénols dans les milieux très acides. Le phénomène de protonation observé peut être considéré comme une étape de la substitution électrophile aromatique.

Le premier et le seul travail concernant la protonation des alcoylmonophénols a été réalisé en 1964 par T. BIRCHALL, R.J. GILLESPIE et coll. (38) sur le phénol et le méthyl-3 phénol. Ces auteurs montrent que dans l'acide fluorosulfonique la protonation a lieu sur un carbone du noyau et dans le cas du phénol sur le carbone situé en para de l'hydroxyle. Une étude beaucoup plus récente a été effectuée par G.A. OLAH et Y.K. MO (39) sur la protonation de certains polyphénols à la suite des travaux de A.J. KRESGE et coll. sur le phloroglucinol (40). OLAH et MO ont trouvé que les carbones du noyau du phloroglucinol acceptent un puis deux protons. Ces auteurs trouvent que le pyrogallol se protone aussi sur le noyau et déduisent, mais ne mettent pas en évidence expérimentalement, la fixation d'un deuxième proton sur l'hydroxyle central. L'hydroxyhydroquinone accepte un seul proton sur un carbone du noyau. La position préférentielle de protonation pour ces trois trihydroxybenzènes, quand il y a choix, est toujours en para d'un groupe hydroxyle et le plus possible en ortho des autres groupes, c'est-à-dire le moins possible en méta.

L'étude (41) (42) que nous avons faite sur les sites de protonation a porté sur une vingtaine d'alcoylmonophénols et les ions carbénium obtenus, stabilisés à basse température, ont été observés par résonance magnétique nucléaire dans les conditions précisées en annexe A2-7. Nous avons étudié pour l'isopropyl-3 phénol l'influence de la concentration en acide, pour le méthyl-3 phénol, l'influence de la température et pour les méthyl-4 et isopropyl-4 phénols, l'influence des différents milieux acides.

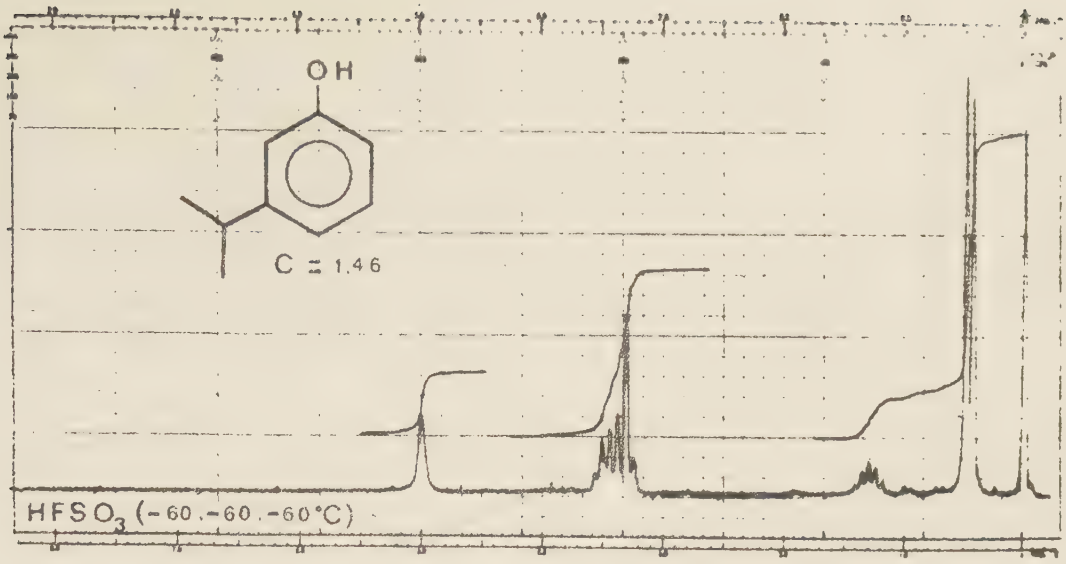


FIGURE 28 : Spectre R.M.N. de l'isopropyl-3 phénol (C = 1,46)

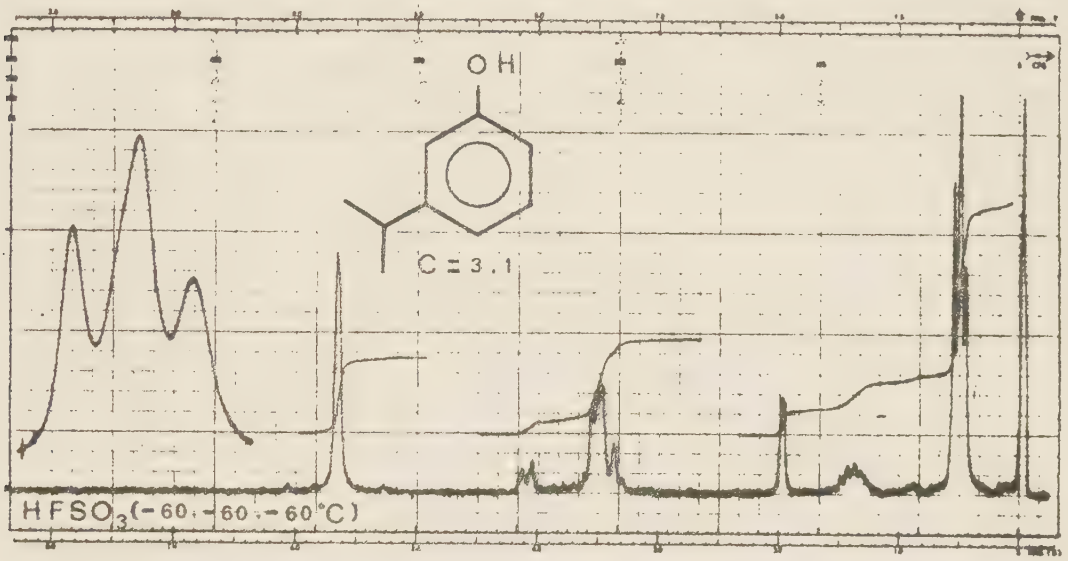


FIGURE 29 : Spectre R.M.N. de l'isopropyl-3 phénol (C = 3,1)

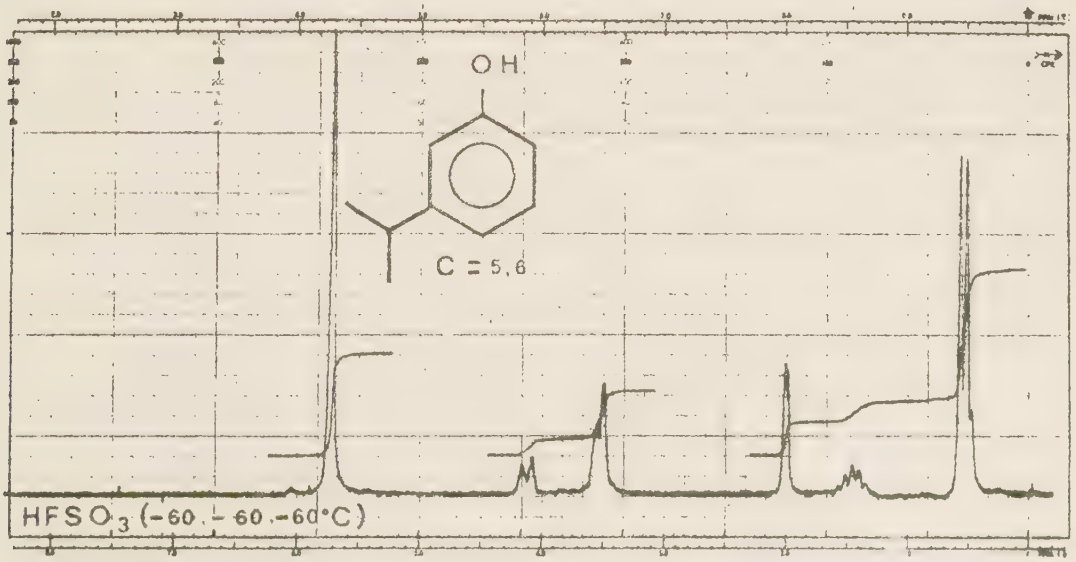


FIGURE 30 : Spectre R.M.N. de l'isopropyl-3 phénol (C = 5,6)

Nous avons fait cette étude détaillée au moyen des milieux superacides suivants : l'acide fluorosulfonique, l'acide trifluorométhanesulfonique et les solutions de pentafluorure d'antimoine dans ces acides.

II - 2 - 3 - 1 - Influence de la concentration du phénol dans l'acide.

L'influence de la proportion phénol-acide a été étudiée dans le cas du métaisopropylphénol dans l'acide fluorosulfonique. Les spectres des figures 28,29,30,31 montrent que le taux de protonation augmente avec la concentration d'acide et qu'il atteint 100 % seulement lorsque la concentration réalisée est de l'ordre de 10 moles d'acide pour une mole de phénol. Le calcul des aires relatives conduit aux taux de protonations suivants :

1,46 - 0 % ; 3,1 - 41 % ; 5,6 - 77 % ; 10,7 - 100 %

Le spectre 29 correspond à une protonation partielle du métaisopropylphénol. On observe en effet, un signal à 4 p.p.m. qui correspond à des protons méthyléniques. De plus, ce même spectre montre que les signaux des méthyles du groupe isopropyle sont déplacés suivant que ce groupe appartient à la molécule protonée (doublet δ = 0,55 p.p.m.) ou non protonée (doublet δ = 0,51 p.p.m.). L'examen des spectres 28, 29, 30 met cependant en évidence que la position de ce doublet n'est pas indépendante du milieu puisqu'elle varie lorsqu'est modifiée la concentration en acide.

On remarque que, quel que soit le taux de protonation, l'entité H^+ se place toujours sur un carbone du noyau aromatique et comme nous le verrons plus loin en para du groupe hydroxyle. L'absence générale de signal vers 12 p.p.m. conduit à ne pas envisager de O-protonation ou en tout cas, à considérer que l'ion correspondant n'est pas stable dans les conditions où nous avons opéré.

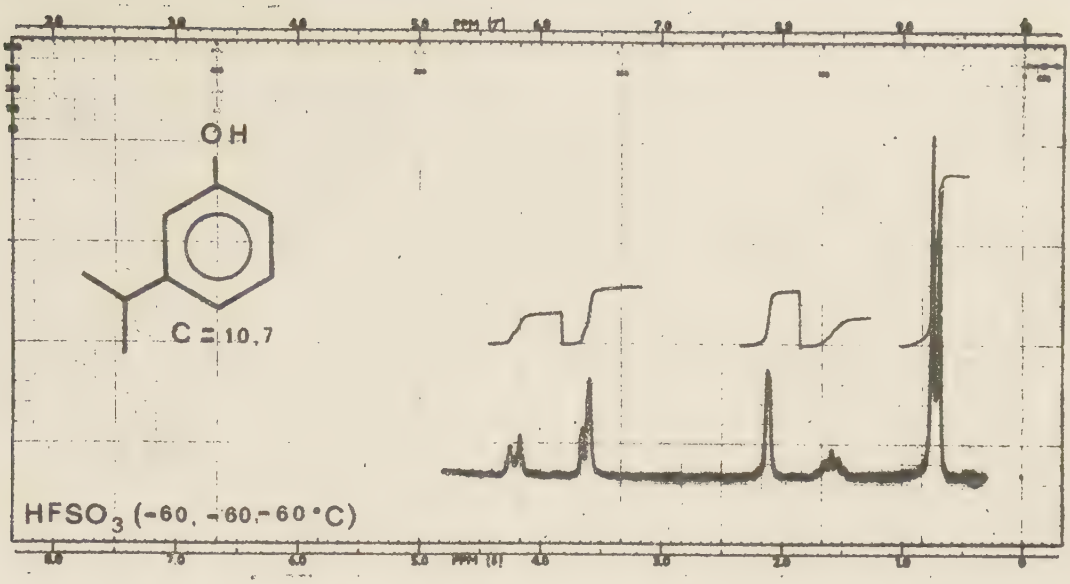


FIGURE 31 : Spectre R.M.N. de l'isopropyl-3 phénol (C = 10,7)

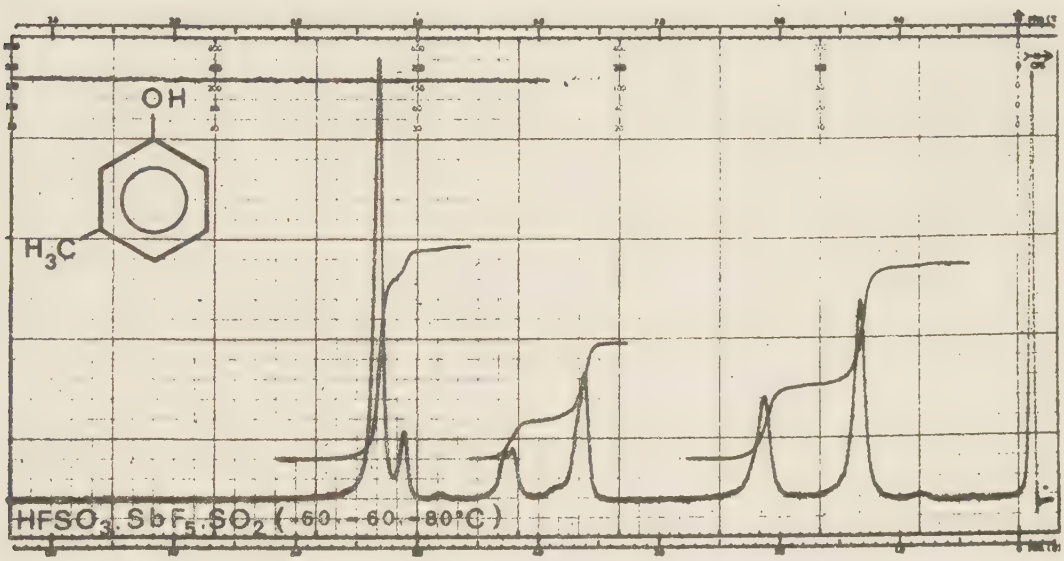


FIGURE 32 : Spectre R.M.N. du méthyl-3 phénol à - 80°C

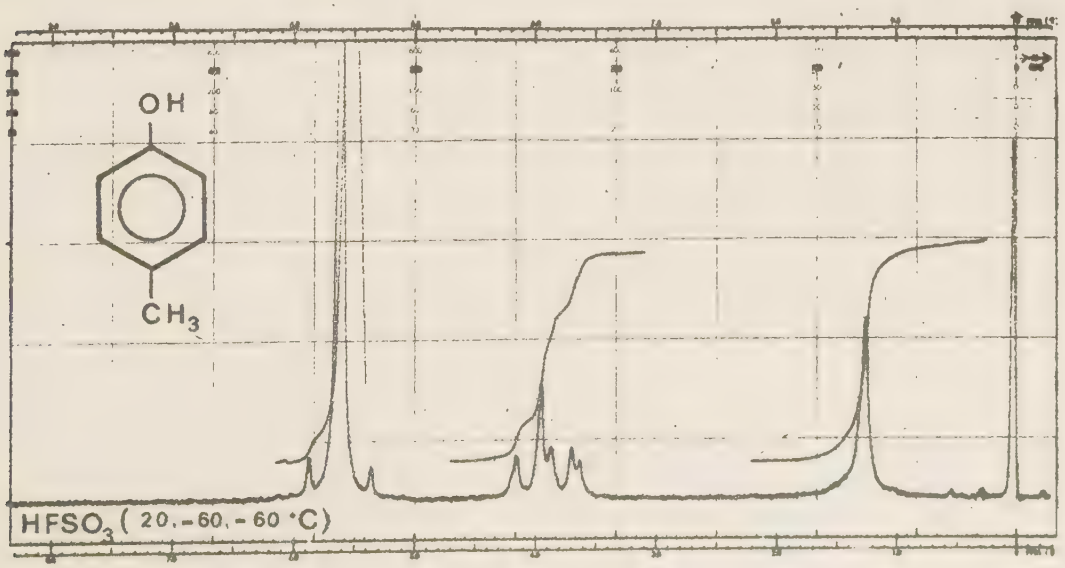


FIGURE 33 : Spectre R.M.N. du méthyl-4 phénol

II - 2 - 3 - 2 - Influence de la température.

Nous avons étudié l'influence de la température dans le cas particulier du métacrésol dans le milieu $HFSO_3$, SbF_5, SO_2. Dans ce milieu acide, le spectre du métacrésol est tout à fait similaire à celui du métaisopropylphénol et cela, quelle que soit la température. Ce facteur physique ne permet donc pas plus que la variation de la concentration d'acide, d'obtenir une preuve expérimentale de la O-protonation. De plus, le spectre de la figure 32 effectué à - 80°C met bien en évidence le signal du proton de l'hydroxyle (δ = 10,45 p.p.m.) dont l'aire correspond bien à un seul proton. Pour les températures supérieures à - 50°C, et par suite du phénomène d'échange, ce signal est confondu avec celui des protons de l'acide dont l'intensité augmente dans ce cas d'une unité conformément au tableau X.

II - 2 - 3 - 3 - Influence du milieu acide.

Les trois milieux acides utilisés sont les suivants :

I $HFSO_3$ II HCF_3SO_3 III $HFSO_3$,SbF_5,SO_2

Afin d'obtenir une bonne reproductibilité des spectres des phénols dans ces milieux, il est nécessaire de bien contrôler les températures de préparation et de conservation des solutions ainsi que celle à laquelle est enregistré le spectre. Nous sommes parvenu à ce résultat grâce aux différents dispositifs donnés en partie expérimentale. Pour chaque spectre, ces trois températures seront données dans l'ordre précédemment indiqué. Ainsi, dans le cas du métacrésol (-30, -50, -30°C), nous observons le même phénomène de protonation dans les milieux I, II et III. Lorsque nous réalisons à la température ambiante la solution de paracrésol dans l'acide fluorosulfonique, nous obtenons le spectre de la figure 33 (20, -60, -60°C) sur lequel nous observons la perte d'un proton aromatique très probablement par sulfonation du noyau (43). Les spectres des figures 34 (-30, -30, -60 et -30°C) et 35 (-30, -30, -30°C) montrent que

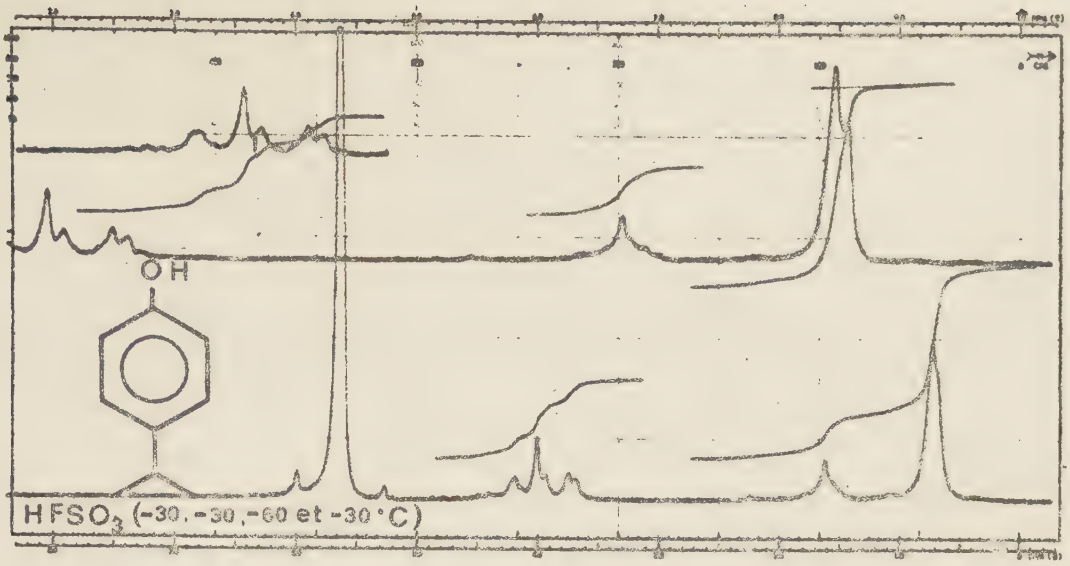


FIGURE 34 : Spectre de l'isopropyl-4 phénol dans $HFSO_3$

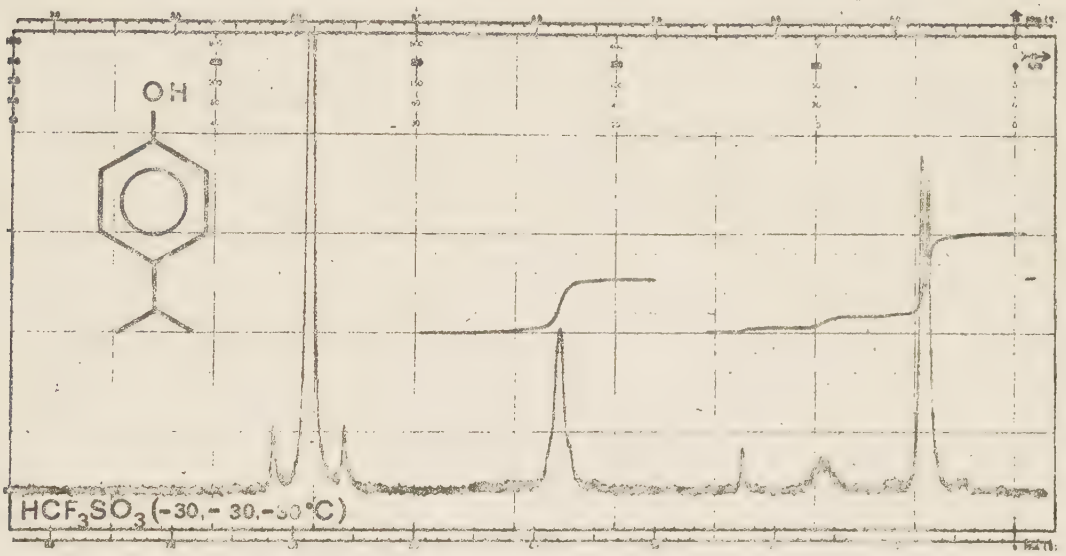


FIGURE 35 : Spectre de l'isopropyl-4 phénol dans HCF_3SO_3

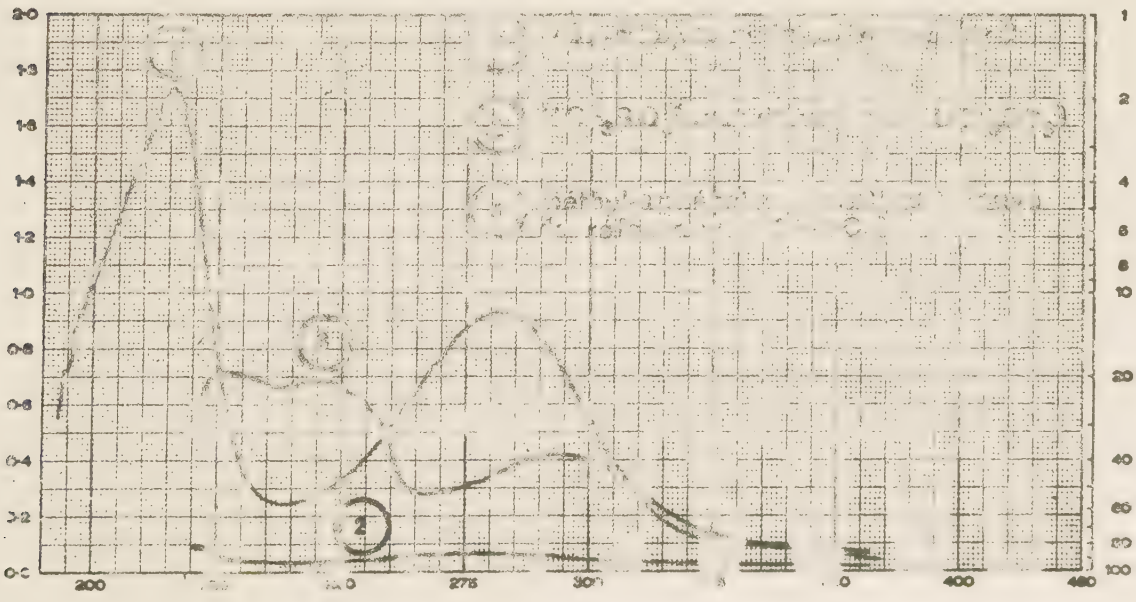


FIGURE 36 : Spectre ultraviolet du méthyl-3 [illegible] dans $HFSO_3$

	CH_3	NOYAU AROMATIQUE			OH	Acide
Solution dans SO_2	2,07(s) 3 H	Massif complexe 6,6 à 7,2 5 H			Dans le massif complexe	
Solution dans III		NOYAU DE L'ION ARENIUM				
		CH_2	H_2 et $_6$	H_5		
- 30°C		4,37(d) J_{45} = 1	7,34-7,48	8,58 2t J_{54}=1 J_{56}=9		10,54
- 40°C	2,27(s) 3 H	4,35(d) 2 H	7,34-7,48 2 H	8,59 2t 1 H		10,57 5,1 H
- 50°C	2,27(s)	4,35(d)	7,34-7,48	8,58	10,35	10,64
- 60°C	2,75(s) 3 H	4,37(d) 2,1H	7,34-7,48 2 H	8,58 1 H	10,32 1 H	10,69
- 80°C	2,90(s) 3 H	4,50(d) 1,9H	7,48 1,9H	8,72 1,1 H	10,45 0,8 H	10,88 4 H

(s) singulet (d) doublet (t) triplet (sp) septuplet (m) multiplet

J_{HH} constante de couplage en Hz. Déplacement chimique en p.p.m. par rapport au T.M.S. comme étalon externe.

TABLEAU X

Spectres RMN du métacrésol dans $HFSO_3$, SO_2, SbF_5 à différentes températures

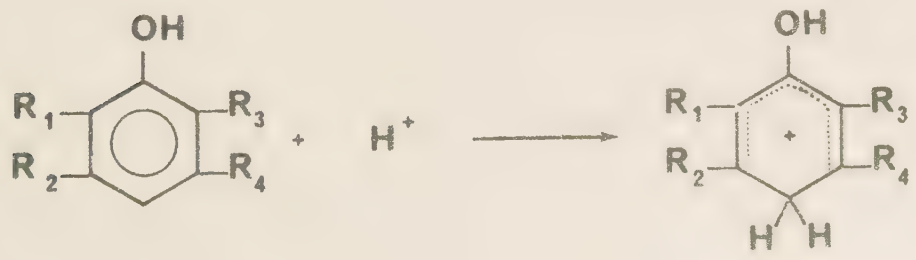
dans les mêmes conditions, le paraisopropylphénol est beaucoup plus stable dans l'acide trifluorométhanesulfonique II que dans l'acide fluorosulfonique I. En effet, dans $HFSO_3$, le massif aromatique a le même profil que celui correspondant au paracrésol (figure 33) et il représente moins de quatre protons aromatiques. Par contre, dans le cas de HCF_3SO_3, il n'y a pas de transformation et une protonation à 30 % apparaît.

Le milieu III est un milieu beaucoup plus acide que le milieu I ; la fonction de HAMMET, $-H_o$, passe en effet de 15 à environ 19. Cette augmentation considérable de l'acidité ne modifie pas les résultats obtenus avec les milieux I et II. Par contre, l'utilisation de l'anhydride sulfureux comme solvant rend le milieu moins visqueux, ce qui conduit à une meilleure résolution des signaux à partir desquels il est alors possible de déterminer les constantes de couplage.

II - 2 - 2 - 4 - Etude des spectres des phénols non substitués en para du groupe hydroxyle.

Le tableau XI groupe l'ensemble des résultats obtenus dans I et aux températures suivantes (-30, -60, -60°C).

La présence d'un signal entre 4,2 et 4,4 p.p.m. caractéristique de protons méthyléniques met en évidence le phénomène de C-protonation des douze alcoylphénols non substitués en para de l'hydroxyle conformément à la réaction suivante :



Précurseur	GROUPE ALCOYLE			NOYAU DE L'ION ARENIUM		
	$CH_3(\alpha)$	$CH_3(\beta)$	$CH(\alpha)$	CH_2	$H_{(2)}H_{(6)}$	$H_{(3)}H_{(5)}$
Phénol				4,4 (s) 1,3 H	7,4 7,54 8,72 (d), 4,3 H	
Méthyl-2 phénol	2,37(s) (3H)			4,35(d) 1,5 H	7,45(m) 8,62(m), 3,3 H	
Isopropyl-2 phénol		1,42(d,J=6) 6H	3,38(sp) 1H	4,42(d) 2H	7,56(d) J_{56}=13 1H	8,61 8,85(m 2H
Méthyl-3 phénol	2,77(s) 3H			4,34(d) 1,5 H	7,35(m) 8,57-8,65(m), 3,1 H	
Isopropyl-3 phénol		1,42(d,J=6) 6H	3,14(sp) 1H	4,18(d) 2,1H	7,2(m) 2H	8,46 (2t) J_{56}=10 J_{45}= 1 2H
Tertiobutyl-3 phénol		1,45(s) 9H		4,45(d) 2H	7,3-7,45(m 2H	8,6(2t) J_{56}= 10 1H
Diméthyl-2,6 phénol	2,48(s) 6H			4,27(d) 1,9H		8,35(s) 2H
Diisopropyl-2,6 phénol		1,53(s) 12H	3,34(sp) 2H	4,40(d) 2H		8,6(s) 2H
Diméthyl-2,5 phénol	2,32-2,65(2s) 6H			4,16(d) 1,9H	7,15(s) 1H	8,15(s) 1H
Diisopropyl-2,5 phénol		1,47(2d) 12H	3,31(sp 2,1 H	4,35(d) 2,1H	7,35(s) 1H	8,7(s) 1H
Diméthyl-3,5 phénol	2,74(s) 6H			4,25(d) 2H	7,3 (s) 2H	
Diisopropyl-3,5 phénol		1,52(d,J=6) 12H	3,29(sp) 2H	4,35(d) 2H	7,3(s) 2H	

(s) singulet (d) doublet (t) triplet (sp) septuplet (m) multiplet.
J_{HH} constante de couplage en Hz. Déplacement chimique en p.p.m. par rapport au T.M.S. comme étalon externe.

TABLEAU II

Spectres RMN des ions alcoylhydroxybenzénium obtenus dans $HFSO_3$

Pour la concentration utilisée de 10 moles d'acide pour une mole de phénol on observe que tous les phénols se protonent à 100 % exception faite du phénol, du métacrésol et de l'orthocrésol. Le phénol se protone à 66 % dans $HFSO_3$ et dans HCF_3SO_3 et le métacrésol et l'orthocrésol à 70 % dans $HFSO_3$.

Nous ne donnons pas dans le tableau les résultats concernant l'orthotertiobutylphénol. Cette substance se décompose partiellement dans les conditions adoptées en phénol, mono et polyisobutène, une certaine fraction s'isomérise en métatertiobutylphénol. Ce phénomène de décomposition des tertiobutylphénols en milieu acide est connu (44). On constate cependant que le métatertiobutylphénol est stable dans les mêmes conditions, ce qui est conforme à la stabilité thermodynamique relative des ortho et métaalcoylphénols.

La réaction écrite précédemment précise que la protonation a lieu en para et non en ortho du groupe OH. Ce résultat est démontré pour le phénol, les dialcoyl-2,6 et 3,5 phénols puisque les spectres obtenus correspondent à des ions carbénium symétriques. L'étude du couplage des hydrogènes sur le noyau de l'ion arénium dans le cas des alcoyl-2 phénols permet de conclure avec certitude à la protonation en para de l'OH. Dans le cas des dialcoyl-2,5 phénols, on peut conclure à l'absence de protonation en ortho de l'OH du fait de l'inexistence du couplage qui devrait normalement intervenir entre les protons en 3 et 4. Il n'est pas possible d'exclure par cette étude la protonation en méta de l'OH bien que ces positions soient les moins susceptibles de recevoir une entité positive. Une étude ultérieure doit permettre de préciser expérimentalement cette conclusion.

En ce qui concerne les métaalcoylphénols, la protonation en méta peut être exclue du fait de la présence du couplage des protons en 5 et 6. Par contre, dans ce cas, il n'est pas possible de choisir entre la protonation en ortho et la protonation en para du groupe OH, qui conduiraient au même type

de spectre. Afin de lever cette indétermination, nous avons effectué une étude spectrale dans l'ultraviolet.

Nous avons mis à profit pour effectuer cette étude, la bonne stabilité des ions arénium dans HCF_3SO_3. Ainsi la figure 36 représente le spectre UV de l'ion obtenu à partir du métacrésol. On observe une bande d'absorption à 247 nm et aucune bande dans la région de 350 nm. Ces longueurs d'onde avaient déjà été indiquées par R.J. GILLESPIE et coll. (37), comme provenant d'un système conjugué portant une charge positive , la bande à 350 nm ne pouvant être prise comme une indication de la protonation sur l'oxygène. Nous pensons que les bandes d'absorption dans l'ultraviolet trouvées à 250 et 350 nm, pourraient correspondre respectivement aux structures paracyclohexadiénique et orthocyclohexadiénique conformément aux travaux de L. DENIVELLE et R. FORT (45 à 50). Dans ces conditions, on peut conclure à la protonation en para puisque seule apparaît une bande au voisinage de 250 nm. L'ensemble des douze spectres obtenus permet par examen des signaux correspondant aux protons aromatiques et leur intégration,de situer les protons en ortho du groupe OH entre 7,2 et 7,6 p.p.m., tandis que les protons en méta résonnent entre 8,2 et 8,6 p.p.m. . Ce résultat est en accord avec le déblindage des protons en méta, les plus proches du site de protonation. L'écart entre les signaux relatifs aux protons en ortho et en méta de l'hydroxyle est en moyenne de 1 p.p.m. . Cela correspond tout à fait aux observations faites par G.A. OLAH et ses collaborateurs (51) qui pour les alcoylbenzènes protonés trouvent la même valeur.

Enfin, l'examen des douze spectres au-delà de 11 p.p.m. met bien en évidence l'absence de O-protonation.

II - 2 - 2 - 5 - Etude des spectres des composés substitués en para du groupe hydroxyle.

Comme nous l'avons montré précédemment lors de l'étude de l'influence du milieu acide, les paraalcoylphénols ne sont pas stables dans l'acide fluorosulfonique. Nous avons donc effectué l'étude de ces composés dans l'acide trifluorométhanesulfonique. Notre étude a porté sur les méthyl-4, isopropyl-4 et tertiobutyl-4 phénols, diméthyl-2,4 et diisopropyl-2,4 phénols, triméthyl-2,4,6 et triisopropyl-2,4,6 phénols.

Même dans l'acide trifluorométhanesulfonique, les phénols présentant un caractère basique trop accusé se transforment ; c'est le cas du tertiobutyl-4 phénol qui se décompose partiellement et s'isomérise en tertiobutyl-3 phénol. C'est aussi le cas des diisopropyl-2,4 et triisopropyl-2,4,6 phénols qui s'isomérisent.

La comparaison du comportement des méthyl, isopropyl et tertiobutyl-4 phénols dans l'acide trifluorométhanesulfonique met bien en évidence l'influence de la basicité du phénol de départ. Le méthyl-4 phénol peu basique ne se protone pas et reste stable dans ces conditions, l'isopropyl-4 phénol de basicité un peu supérieure se protone partiellement, mais ne s'isomérise pas, tandis que le tertiobutyl-4 phénol beaucoup plus basique s'isomérise et se décompose partiellement comme l'orthotertiobutylphénol.

L'exemple du paraisopropylphénol (figure 35) met en évidence la protonation sur le carbone qui porte le groupe alcoyle. Pour les substances qui se transforment, cette protonation doit aussi avoir lieu, mais elle conduit à un départ du groupe alcoyle conformément au mécanisme habituellement retenu pour les désalcoylations et les isomérisations (26).

Cette étude sur la protonation des alcoylmonophénols montre que le comportement des alcoylmonophénols est différent suivant qu'ils sont ou non substitués en para du groupe hydroxyle.

Ceci résulte du fait que la protonation a lieu préférentiellement en cette position ou que l'ion arénium résultant est le plus stable dans les conditions choisies. Ce résultat joint à ceux obtenus par G.A. OLAH et coll. sur la protonation des alcoylbenzènes et des triphénols permet de donner comme une règle générale la protonation en para des groupes ayant l'effet donneur le plus important.

Sur le plan de la réactivité chimique, la réaction de protonation du phénol par exemple conduit à la structure suivante :

L'ion arénium observé n'est stable dans l'acide fluorosulfonique qu'à basse température. L'élévation de la température conduit à l'élimination du proton et essentiellement à des réactions secondaires comme par exemple la sulfonation.

La protonation en para du groupe hydroxyle est en accord avec les travaux de WATERS rapportés par PULLMAN (52) qui montrent que le cycle paracyclohexadiénique est plus stable que le cycle ortho correspondant. Ainsi, l'observation des ions arénium parahydroxysubstitués que nous avons faite, serait le résultat d'une plus grande stabilité de ces ions et non d'une réactivité particulière du carbone en para du groupe OH vis-à-vis du proton. En particulier, la non observation du phénomène de O-protonation pourrait être due au fait que les ions formés correspondants sont instables et se transforment. Ceci est corroboré par le fait que la protonation sur l'oxygène doit diminuer la délocalisation et par

conséquent la stabilité.

Il est démontré en tout cas d'une manière générale, qu'à basse température, l'entité réagissante correspondant aux alcoylphénols dans les milieux très acides est l'ion alcoylarénium.

chapitre 3

ETUDE THEORIQUE DE LA REACTIVITE DU NOYAU PHENOLIQUE

CHAPITRE III

ETUDE THEORIQUE DE LA REACTIVITE DU NOYAU PHENOLIQUE

III - 1 - LES DIFFERENTS TYPES DE REACTIVITES.

Le sens de la variation d'enthalpie libre correspondant à une réaction permet de savoir si la réaction peut ou non avoir lieu. Mais la valeur de cette variation n'indique pas si le processus aura lieu avec une vitesse mesurable : elle en est indépendante. Il apparaît donc dans la notion même de réactivité deux phénomènes qui rendent ce terme ambigu. La réactivité chimique dépend de deux grandeurs énergétiques : la variation d'enthalpie libre de la réaction qui détermine la possibilité de celle-ci et la variation d'enthalpie libre d'activation qui règle la valeur de la constante de vitesse du processus.

Dans le cas des réactions d'alcoylation, pour un même couple de réactifs, plusieurs orientations, conduisant aux différents isomères, sont possibles et cela introduit une difficulté supplémentaire puisque ces isomères peuvent se former avec des vitesses différentes et qu'ils ont des stabilités différentes. Les deux aspects de la réactivité peuvent donc se traduire par l'existence de produits cinétiques et de produits thermodynamiques qui peuvent être différents.

L'étude de la réactivité du noyau phénolique nous a conduit à l'examen du rôle respectif des déterminismes cinétique et thermodynamique lors de la formation des produits d'alcoylation. L'étude théorique de la réactivité nécessite donc, d'une part le calcul ou la comparaison des constantes de vitesse et d'autre part le calcul des variations d'enthalpie libre des différentes réactions et des stabilités relatives des produits formés.

La mécanique ondulatoire qui nous permet à partir d'un modèle de l'état de transition de calculer l'énergie d'activation et par conséquent de comparer des constantes de vitesse nous renseignera sur la réactivité cinétique du noyau phénolique.

L'étude des propriétés thermodynamiques qui nous permet de préciser la possibilité pour un système d'évoluer spontanément vers les produits nous renseignera sur les équilibres thermodynamiques et donc sur la réactivité thermodynamique.

III - 2 - ETUDE PAR LA MECANIQUE ONDULATOIRE.

Depuis Louis de BROGLIE (53) et E. SCHRÖDINGER (54), l'étude théorique des molécules repose sur la mécanique ondulatoire. Malheureusement l'équation de SCHRÖDINGER ne peut être résolue rigoureusement que pour un système monoélectronique et il est par conséquent nécessaire d'effectuer des approximations.

III - 2 - 1 - Les différentes approximations.

L'étude de la structure moléculaire se ramène à la recherche d'une fonction d'onde ψ décrivant la molécule qui soit solution de l'équation aux dérivées partielles :

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

où $\hat{H}$ est l'hamiltonien correspondant au système et E les valeurs propres de cet opérateur. Si le système de forces agissant sur l'ensemble des particules est indépendant du temps, la fonction d'onde ψ peut se mettre sous la forme d'un produit d'une fonction d'espace et d'une fonction du temps de la forme :

$$\exp\left(\frac{-2i\pi Et}{h}\right)$$

La recherche de la structure moléculaire entrant dans ce cadre, nous chercherons donc une solution stationnaire ψ_t (indépendante du temps) de l'équation de SCHRÖDINGER et de plus, nous nous placerons dans une approximation non relativiste.

La fonction d'espace ψ_t dépend des variables (coordonnées, spin) caractérisant toutes les particules : nucléons et électrons. Le théorème de BORN et OPPENHEIMER (55) montre que, dans un état stationnaire, une molécule est représentable avec une bonne approximation par une fonction d'onde qui est le produit d'une fonction dite "électronique" ψ_{te} et d'une fonction nucléaire ψ_{tN}. La fonction ψ_{te} électronique n'est pas indépendante des noyaux. Cette fonction d'onde caractérise les électrons d'une molécule dans le champ d'un système de noyaux fixes. Dans le cadre de cette approximation, les résultats obtenus dépendent donc de la géométrie moléculaire fixée a priori.

Même dans le cadre de l'approximation de BORN et OPPENHEIMER, la résolution directe de l'équation de SCHRÖDINGER, pour un système comprenant un nombre élevé de particules est impossible et on utilise soit une méthode de perturbations soit plus couramment la méthode des variations. Le principe de la méthode variationnelle est le suivant (56) : toute fonction d'onde approchée fournit pour l'état fondamental une énergie trop élevée et par suite la meilleure fonction sera obtenue en minimisant l'énergie par rapport aux paramètres de la fonction approchée initiale. Les problèmes portent donc sur le choix de la fonction d'onde approchée initiale et sur la construction de l'hamiltonien correspondant au système envisagé.

En fait, malgré les approximations précédentes, on ne saurait prétendre intégrer l'équation de SCHRÖDINGER même d'une manière approchée. Nos moyens nous permettent seulement de chercher la fonction ψ de forme imposée a priori qui rend l'énergie minimale ; nous aurons donc dans la base choisie la meilleure solution de l'équation de SCHRÖDINGER, mais elle restera néanmoins une solution approchée et pas nécessairement la meilleure dans l'absolu, du fait de la base choisie au départ.

Parmi les grandes méthodes de calcul des fonctions d'onde moléculaires, la méthode la plus employée actuellement est la méthode des orbitales moléculaires. La recherche d'une fonction approchée pour commencer le processus variationnel consiste à trouver une solution approchée de l'équation d'onde en utilisant des combinaisons linéaires de fonctions de base. La méthode des orbitales moléculaires revient donc à approcher la fonction ψ_{te} correspondant à l'état (r) d'une molécule à l'aide d'une combinaison linéaire de type :

$$\psi_{te\ app}(r) = \sum_{j=1}^{p} C_{jr} |\phi_j|$$

où $|\phi_j|$ constitue un déterminant construit sur les fonctions solutions de l'équation réduite en négligeant les termes d'interaction électroniques et les C_{jr} des coefficients. La forme la plus utilisable des ϕ_j, lesquelles doivent respecter le principe d'antisymétrisation (57) puisque les électrons sont des fermions (spins demi-entiers) est, à la constante de normalisation près, un déterminant construit sur les spinorbitales normalisées et linéairement indépendantes. Un problème polyélectronique se réduit donc à la détermination de fonctions ϕ monoélectroniques ; la résolution de l'équation réduite permettant de trouver les ϕ étant laborieuse, il est possible de remplacer les ϕ exactes par des approximations puisque le but est simplement de commencer le processus variationnel.

Les termes moléculaires ϕ_j peuvent être groupés en configuration ; une configuration représente l'ensemble des termes moléculaires que l'on peut construire sur un choix donné en nombre et en nature de spinorbitales moléculaires. On est alors réduit à un compromis : en effet, vu la lourdeur des calculs, il faut limiter le développement de la fonction d'onde à un nombre fini de configurations. On peut alors, soit prendre en considédation un grand nombre de configurations soit utiliser une seule configuration et essayer de l'améliorer. La méthode du champ

autocohérent (self consistent field, S.C.F.) due à D.R. HARTRE et à V. FOCK (58) répond à l'une des méthodes envisagées : l'utilisation d'une seule configuration et son amélioration. Partant de l'équation de SCHRODINGER associée à un problème polyélectronique

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

nous cherchons une approximation de ψ réduite à une seule configuration antisymétrisée sous la forme :

$$\psi_{apr} = \det(\ldots\phi_i\ldots)$$

où les ϕ_i sont des spinorbitales monoélectroniques. Il faut choisir les ϕ_i pour satisfaire du mieux l'équation aux variations. L'hamiltonien général est la somme des termes suivants (en unités atomiques) :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} -\frac{\Delta}{2} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A}\frac{Z}{r_{Ai}} + \sum_{i<i'}\frac{1}{r_{ii'}}$$

où, Δ est l'opérateur Laplacien qui correspond à l'énergie cinétique, le deuxième terme la sommation pour tous les électrons de l'énergie potentielle d'interaction d'un électron i avec un noyau A à la distance r_{Ai} et le troisième terme l'énergie d'interaction entre deux électrons i et i' distants de $r_{ii'}$.

L'hamiltonien peut donc se mettre sous la forme d'une somme d'un terme monoélectronique et d'un terme biélectronique :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\Delta_i}{2} + \frac{Z_i}{r_i}\right) + \sum_{i<j}^{N}\frac{1}{r_{ij}}$$

Le terme d'interaction introduit une grande complexité dans les calculs et le principe de la méthode de HARTREE-FOCK est de transformer l'hamiltonien en :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N}\hat{h}_i + \sum_{i=1}^{N}\hat{v}_i$$

où le terme d'interaction électronique est pris sous la forme d'un opérateur monoélectronique représentant l'énergie potentielle d'interaction d'un électron avec l'ensemble des autres, ce qui est une approximation importante.

Le détail du calcul montre que l'opérateur $\hat{v}$ peut être mis sous la forme d'une somme de deux opérateurs :

$$\hat{v} = \sum_{j<i}^{N} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

la sommation ne portant que sur les orbitales moléculaires occupées.

Dans cette équation, $\hat{J}_j$ est un opérateur coulombien et $\hat{K}_j$ un opérateur d'échange définis par :

$$\hat{J}_j = \int \phi_j(\nu) \frac{1}{r_{\pi\nu}} \phi_j(\nu)\, d\tau(\nu)$$

$$\hat{K}_j = \int \phi_i(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_j(\nu)\, d\tau(\nu)$$

L'opérateur du champ autocohérent agissant sur un électron ν, s'écrira donc :

$$\hat{F}(\nu) = \hat{h}(\nu) + \sum_{j<i}^{N} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

Cet opérateur dépend, par l'intermédiaire de $\hat{J}$ et $\hat{K}$, de toutes les orbitales moléculaires occupées de l'état fondamental. Il faut donc employer un système itératif pour le calculer. Partant d'un jeu d'orbitales moléculaires ϕ_o il est possible de calculer l'opérateur $\hat{F}_o$ et de résoudre ensuite l'équation de HARTREE-FOCK :

$$\hat{F}_o \phi_j^1 = \varepsilon_j \phi_j^1$$

Les orbitales ϕ_j^1 obtenues permettent de calculer $\hat{F}_1$ et de renouveler l'opération jusqu'à stabilisation complète des orbitales moléculaires.

L'étude des molécules polyatomiques implique un nombre de calculs assez important et se fait généralement dans l'approximation L.C.A.O. (59) (linear combination of atomic orbitals) qui consiste à développer linéairement les orbitales moléculaires sur l'ensemble des fonctions orbitales atomiques des atomes qui constituent la molécule.

$$\phi_j = \sum_p C_{jp} \chi_p$$

La formulation analytique de la méthode du champ autocohérent (S.C.F) dans le cadre de cette approximation est due à ROOTHAAN (60) et conduit aux équations qui portent son nom. L'équation autocohérente de HARTREE-FOCK devient :

$$\hat{F} \left(\sum_p C_{ip} \chi_p \right) = \varepsilon_p \left(\sum_p C_{ip} \chi_p \right)$$

et conduit à un système d'équations linéaires :

$$\sum_p C_{ip} \left(\hat{F}_{pq} - \varepsilon_i \hat{S}_{pq} \right) = 0$$

avec

$$\hat{F}_{pq} = \langle \chi_p | \hat{F} | \chi_q \rangle \quad \text{et} \quad \hat{S}_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$$

Le terme général de la matrice représentant l'opérateur du champ autocohérent s'écrit, en reprenant la forme des opérateurs $\hat{J}$ et $\hat{K}$:

$$\hat{F}_{pq} = \hat{I}_{pq} + \sum_{j=1}^{N/2} \left| 2 (pq \mid jj) - (pj \mid jq) \right|$$

avec

$$\hat{I}_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h}(\mu) | \chi_q \rangle$$

$$(pq|jj) = \iint \chi_p(\mu) \, \phi_j(\nu) \, \frac{1}{r_{\mu\nu}} \, \chi_q(\mu) \, \phi_j(\nu) \, d\tau(\mu) \, d\tau(\nu)$$

$$(pj|jq) = \iint \chi_p(\mu) \, \phi_j(\nu) \, \frac{1}{r_{\mu\nu}} \, \phi_j(\mu) \, \chi_q(\nu) \, d\tau(\mu) \, d\tau(\nu)$$

On pose en général :

$$F_{pp} = \alpha_p \text{ et } F_{pq} = \beta_{pq} \text{ ainsi que } I_{pp} = \alpha_p^c \text{ et } I_{pq} = \beta_{pq}^c$$

Les éléments de matrices apparaissent alors sous leur forme usuelle :

$$F_{pp} = \alpha_p = \alpha_p^c + \sum_{j=1}^{N/2} \sum_r \sum_s C_{jr} C_{js} \left| 2 (pp|rs) - (pr|ps) \right|$$

et

$$F_{pq} = \beta_{pq} = \beta_{pq}^c + \sum_{j=1}^{N/2} \sum_r \sum_s C_{jr} C_{js} \left| 2 (pq|rs) - (pr|qs) \right|$$

La résolution complète de ces équations nécessite préalablement le calcul des diverses intégrales mono ou biélectroniques mono ou polycentriques ; cette résolution est généralement très compliquée. Cependant cette méthode de calcul dite "ab initio" est très utilisée pour des molécules peu volumineuses ; elle nécessite toutefois l'utilisation de puissants ordinateurs.

Ces difficultés ont incité les chercheurs à développer des simplifications permettant de choisir, en relation avec des valeurs expérimentales, les valeurs attribuées à certaines grandeurs et c'est l'origine des méthodes semi-empiriques.

Dans le cadre de ces méthodes, une approximation supplémentaire permet de réduire le nombre des électrons envisagés aux seuls électrons π et de considérer les électrons σ comme formant avec les noyaux le coeur de la molécule ou squelette σ. Cette approximation a été très utilisée pour l'étude des molécules conjuguées (61) et nous préciserons simplement les conditions qui permettent son emploi. Ces conditions ont été étudiées par P.G. LYKOS et R. PARR (62) (63) et (64) ; ces auteurs ont montré que la fonction d'onde totale était alors séparable en un produit

antisymétrisé de deux fonctions :

$$\psi = |(\psi_\sigma)\ (\psi_\pi)|$$

Les deux fonctions (ψ_σ) et (ψ_π) sont elles-mêmes deux fonctions antisymétriques, normalisées à l'unité, dépendant respectivement des coordonnées des électrons σ et de celles des électrons π.

Ces fonctions sont développées en déterminant de SLATER orthogonaux construits sur des spinorbitales moléculaires $\phi_{\sigma i}$ et $\phi_{\pi i}$ telles qu'aucune des fonctions $\phi_{\sigma i}$ ou $\phi_{\pi i}$ ne puisse entrer à la fois dans $(\psi_{\sigma i})$ et dans $(\psi_{\pi i})$. Dans ces conditions on peut alors séparer les électrons π et considérer que les électrons σ font partie du coeur de la molécule ; on résout alors le problème avec une fonction d'onde limitée aux électrons π.

De plus, P.G. LYKOS ET R. PARR ont montré que cette distinction est valable non seulement en prenant les termes d'électrons σ et π dans leur sens habituels mais dans un cadre plus général où l'on peut séparer la fonction totale antisymétrique en un produit de deux facteurs mutuellement exclusifs des spinorbitales ϕ_i. Cette séparation sera utilisée dans les méthodes incluant tous les électrons de valence.

Les méthodes semi-empiriques.

Dans le cadre de la méthode des produits antisymétisés de fonctions orbitales moléculaires (60, 68, 69), la méthode proposée par PARISER , PARR et POPLE est une des plus employée . La méthode de calcul proposée par ces auteurs (65, 66, 67) se limite à l'étude du système π des molécules et tient compte d'une manière explicite des interactions électroniques tout en limitant le développement mathématique.

Les approximations de PARISER et PARR sont des hypothèses simplificatrices introduites dans le cadre général de l'approximation de GOPPERT-MAYER et SKLAR (68, 69) et nous allons les

préciser. Ces auteurs supposent le recouvrement différentiel nul, c'est-à-dire :

$$\chi_p(\mu)\ \chi_q(\mu) = 0 \quad \text{si } p \neq q$$

ce qui entraîne, pour le terme général du recouvrement, en adoptant le symbole de KRONECKER :

$$S_{pq} = \langle \chi_p \mid \chi_q \rangle = \delta_{pq}$$

Il faut noter que cette approximation est justifiée si à la place des orbitales atomiques de SLATER on utilise des orbitales orthogonalisées.

La base de SLATER est remplacée par une base d'orbitales quasi-atomiques orthonormées de P.O. LOWDIN (67). Cette approximation ne laisse subsister dans le calcul qu'un petit nombre d'intégrales non nulles qui sont soit monocentriques (pp/pp) soit dicentriques (pp/qq). Divers auteurs (71, 72) ont montré que l'utilisation de la base de LOWDIN à la place de celle de SLATER se traduit par de très faibles variations des grandeurs énergétiques calculées.

Les intégrales de coeur β_{pq} associées aux liaisons p - q sont supposées nulles sauf si p et q sont des atomes chimiquement liés. Dans ce cas, les quantités β_{pq} sont considérées par PARISER et PARR comme des paramètres empiriques déterminés de façon à rendre compte des résultats expérimentaux. Diverses relations ont été proposées pour calculer les valeurs de β_{pq} en fonction de la longueur r_{pq} de la liaison entre les atomes p et q et de leur nature ; les principales sont des fonctions exponentielles ou linéaires de la distance r_{pq}, par exemple :

$\beta_{pq} = -2517{,}5\ e^{-5{,}007\, r_{pq}}$ G. LEROY (73)

$\beta_{pq} = -0{,}40\ p - 2{,}17$
$r_{pq} = 1{,}517 - 0{,}18\ p$
} pour des liaisons C-C

$$\left.\begin{aligned} \beta_{pq} &= -0{,}45\ p - 2{,}53 \\ r_{pq} &= 1{,}410 - 0{,}18\ p \end{aligned}\right\} \text{ pour des liaisons C-O}$$

Les relations linéaires sont dues à K. NISHIMOTO et N. MATAGA (74) ; p est l'ordre de liaison utilisé comme paramètre auxiliaire.

Les intégrales coulombiennes biélectroniques (pp/qq) sont calculées par un procédé qui vise à faire intervenir les interactions entre électrons. Les intégrales monocentriques sont calculées à partir des potentiels d'ionisation W_p et des affinités électroniques A_p des atomes dans leur état de valence au sein de l'édifice moléculaire, grandeurs qui sont déterminées à partir de données spectroscopiques :

$$\gamma_{pp} = (pp/pp) = -W_p - A_p$$

Les intégrales dicentriques γ_{pq} sont calculées par l'approximation de la sphère uniformément chargée selon les propositions de R.G. PARR (75). Divers auteurs ont d'ailleurs proposé des formules d'interpolation dépendant de la distance r_{pq} :

$$\gamma_{pq} = \frac{14{,}3991}{r_{pq}} \qquad \text{J.A. POPLE (76)}$$

$$\gamma_{pq} = \frac{14{,}3991}{r_{pq} + \delta} \qquad \delta = \frac{14{,}3991}{1/2\ (\gamma_{pp} + \gamma_{qq})} \qquad \text{N. MATAGA et K. NISHIMOTO (77)}$$

$$\gamma_{pq} = \frac{14{,}3991}{\sqrt{r_{pq}^2 + \delta^2}} \qquad \text{OHNO (78)}$$

$$\gamma_{pq} = \frac{\gamma_{pp} + \gamma_{qq}}{2} \left| 0{,}1884 + \frac{1}{(r_{pq} + 1{,}11)} \right| \qquad (79)$$

Pour des distances $r_{pq} < 2{,}8$ Å, on a $\gamma_{pq} = \frac{1}{2}\ (\gamma_{pp} + \gamma_{qq}) + ar + br^2$

De plus, R.PARISER et R.G. PARR négligent les intégrales de pénétration dues aux atomes n'intervenant pas dans le système conjugué ; ils admettent que toutes ces intégrales apportent une contribution constante au terme α_p.

En ce qui concerne les états excités, les orbitales obtenues au cours de la résolution correspondant à l'état fondamental peuvent représenter une approximation mais R. PARRISER, R.G. PARR et J.A. POPLE ont utilisé une interaction de configuration qui rend mieux compte des énergies de transition entre les différents niveaux.

La méthode C.N.D.O. (Complete Neglect of differential overlapp) due à J.A. POPLE et G.A. SEGAL (80, 81, 82) se présente comme une généralisation de la méthode P.P.P. . En effet, celle-ci ne traitait que les électrons π des molécules conjuguées tandis que la méthode mise au point par J.A. POPLE traite tous les électrons de valence permettant ainsi de calculer la fonction d'onde de molécules possédant une partie conjuguée et une partie saturée. Lorsque nous avons rendu compte des travaux de P.G. LYKOS et R.G. PARR concernant le problème de la possibilité de séparation, $\sigma\pi$, nous avons précisé que cette possibilité n'était pas limitée au cas des électrons σ et π tels que les désigne le langage classique. En d'autres termes toutes séparation conduisant à un produit antisymétrique de deux facteurs mutuellement exclusifs des spinorbitales moléculaires relève de cette approximation. Cela a permis à J.A. POPLE de traiter la molécule en séparant les électrons en deux classes : d'une part les électrons externes ou électrons de valence qui assurent les liaisons et d'autre part, les électrons internes considérés comme formant avec les noyaux le coeur de la molécule. Le problème réside alors dans la construction de l'hamiltonien de coeur et dans l'évaluation des intégrales qui le composent. Ce problème a été résolu par J.A. POPLE et ses collaborateurs qui ont proposé une paramétrisation générale semi-empirique pour les atomes des trois premières lignes de la classification périodique permettant ainsi d'effectuer les calculs pour un grand nombre de molécules organiques et minérales.

Par rapport à la méthode de R. PARRISER et R.G. PARR, le fait d'introduire tous les électrons de valence, entraîne l'utilisation de plusieurs orbitales sur un même atome ; l'approximation C.N.D.O. signifie que l'on néglige le recouvrement différentiel entre deux orbitales d'un même atome et non plus seulement entre deux orbitales correspondant à des atomes différents comme c'était nécessairement le cas dans la méthode de PARRISER, PARR et POPLE puisqu'elle faisait intervenir une seule orbitale π par atome. De plus, dans les approximations de PARRISER, PARR et POPLE, les intégrales β_{pq} étaient considérées comme nulles lorsque les atomes p et q n'étaient pas chimiquement liés, ce qui n'est pas possible dans la méthode C.N.D.O. . H.H. JAFFE (83) a proposé une méthode incluant une interaction de configuration permettant d'améliorer la représentation des énergies de transition électroniques entre les différents niveaux. Cette méthode est généralement désignées par C.N.D.O. / IC ou C.N.D.O. / S . Signalons enfin que l'approximation C.N.D.O. a été reprise par différents auteurs pour donner naissance à des méthodes du type I.N.D.O. , N.N.D.O. qui sont des variantes de la méthode originale et pour lesquelles le recouvrement différentiel n'est pas complètement négligé.

Les méthodes empiriques.

La méthode de E. HUCKEL (Huckel Molecular orbital theory) H.M.O. (84, 85, 86, 87) est la plus simple et la plus ancienne des méthodes de calcul basées sur les orbitales moléculaires. Elle est du fait de sa simplicité même, parfaitement adaptée à l'étude de molécules volumineuses ou de données incluant plusieurs molécules, comme la réactivité. Nous rappellerons ici ses caractères généraux. Elle relève de l'approximation π et la fonction d'onde approchée est un simple produit d'orbitales moléculaires monoélectroniques non antisymétrisées. Ces orbitales moléculaires étant elles-mêmes prises sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques constituent la fonction approchée nécessaire pour rechercher par le principe variationnel la meilleure fonction dans ce cadre.

Il s'agit alors de rechercher les fonctions propres et les vecteurs propres d'un hamiltonien monoélectronique dans lequel les répulsions électroniques ne sont pas explicitées (sans pour autant être négligées, comme on le pense parfois). L'hamiltonien du système est pris sous la forme d'une somme d'opérateurs partiels ne portant chacun que sur un électron.

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i^{eff}$$

On est donc ramené au calcul suivant :

$$\phi_i = \sum_p C_{ip} \chi_p$$

$$\sum_q C_{ip} (\hat{h}_{pq} - e_i \hat{S}_{pq}) = 0$$

avec

$$\hat{h}_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle$$

$$\hat{S}_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$$

Les valeurs de e_i sont obtenues par la résolution du déterminant séculaire :

$$|\hat{h}_{pq} - e_i \hat{S}_{pq}| = 0$$

Les C_{iq} sont ensuite déterminés. En fait, on se place généralement dans le cadre de l'approximation du recouvrement nul, ce qui entraîne :

$$S_{pq} = \delta_{pq} \quad \text{avec} \quad \delta_{pp} = 1 \; ; \; \delta_{pq} = 0 \text{ si } p \neq q$$

et simplifie encore le système précédent :

$$\sum_q C_{iq} (\hat{h}_{pq} - e_i \delta_{pq}) = 0$$

Cette approximation est justifiée à posteriori par l'utilisation à la place d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques χ_p une combinaison linéaire d'orbitales quasi-atomiques orthogona-

lisées de LÖWDIN χ'_p. On est donc ramené au calcul des deux intégrales suivantes :

$$\alpha = \alpha_p = \hat{h}_{pp} = \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_p \rangle \quad \text{intégrale coulombienne}$$

$$\beta = \beta_{pq} = \hat{h}_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle \quad \text{intégrale d'échange ou de résonance}$$

Dans le cas général des approximations π, tous les β_{pq} entre atomes non liés chimiquement sont supposé nuls. En fait, ces intégrales ne sont pas calculées et la méthode est encore simplifiée en posant :

$$\frac{\alpha - e}{\beta} = k$$

ce qui entraîne pour le déterminant séculaire une forme symétrique :

$$\begin{vmatrix} k & 1 & 0 & 0 \\ 1 & k & 1 & 0 \\ 0 & 1 & k & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = 0$$

En pratique, il n'est donc pas nécessaire d'évaluer les paramètres α et β , ce qui explique les qualificatifs "d'empiriques" ou de "naïves" qui caractérisent ces méthodes. Dans le cadre de cette approximation, il est possible sans grande difficulté d'introduire le recouvrement comme l'a montré G.W. WHELAND (88).

Pour les molécules contenant des hétéroatomes, ceux-ci sont caractérisés par des paramètres dérivant de ceux de l'atome de carbone et de la liaison carbone - carbone par les relations suivantes :

$$\alpha_x = \alpha_c + \delta_x \beta_{cc}$$

$$\beta_{c-x} = h_{c-x} \beta_{cc}$$

Les études faites par G.W. WHELAND et L. PAULING (89) ainsi que celles de C. SANDORFY (90) permettent de choisir des paramètres plausibles pour chaque hétéroatome engagé dans un type donné de molécules. La simplicité d'une telle méthode fait qu'elle s'applique principalement à des séries de molécules. Le choix des paramètres est réalisé par ajustement à partir d'un des termes de la série.

Les méthodes ω (91, 92, 93, 94, 95) permettent d'introduire dans la technique H.M.O. les corrections d'effet de charge.

En effet, les densités de charges π trouvées sur les atomes sont différentes de celles que laisserait prévoir leur nombre d'électrons. Dans ces conditions, l'intégrale coulombienne qui leur est affectée devrait être différente de celle qui a été prise pour faire le calcul et qui correspondrait à un atome non chargé. Le calcul doit donc être refait avec un nouveau paramètre α_c' différent du paramètre α_c utilisé dans un premier calcul et il donnera de nouvelles densités de charges. On peut dès lors envisager un processus itératif en calculant α_c^1 au moyen de la relation linéaire proposée par G.W. WHELAND et D.E. MANN (91)

$$\alpha_c^1 = \alpha_c^o + (1 - q)\,\omega\beta$$

α_c^2 est calculé à partir de α_c^1 et ainsi de suite jusqu'à stabilisation de la distribution de charge. Cette technique itérative permet donc de tenir compte de la modification d'électronégativité des atomes des molécules hétéroatomiques provoqué par l'apparition de charges nettes sur les atomes.

Cet examen des méthodes de calcul que nous avons employées permettra de comparer et d'interpréter plus aisément les résultats que nous avons obtenus en ayant bien présent à l'esprit qu'il s'agit de méthodes semi-empiriques.

III - 2 - 2 - Les facteurs ayant une influence sur la constante de vitesse.

Après avoir examiné les fondements et les particularités des différentes méthodes d'étude de la structure électronique des molécules, nous allons chercher les informations que peuvent fournir ces calculs sur la réactivité chimique.

La théorie du complexe activé (96) suppose qu'au cours de l'étape initiale les molécules forment un complexe intermédiaire X ; ce complexe intermédiaire dans un certain état $X^{\ddagger}$ possède l'énergie nécessaire pour se décomposer et donner les produits de réaction .De plus, la théorie postule (97, 98, 99) qu'il s'établit d'une manière instantanée, dans le milieu réactionnel, un équilibre entre les réactifs et le complexe activé.

Par exemple, une réaction bimoléculaire s'écrira :

$$A + B \underset{1}{\overset{\rightarrow}{\leftarrow}} X^{\ddagger} \xrightarrow{2} C + D$$

Il faut noter que dans le cas des réactions équilibrées, la formation de $X^{\ddagger}$ devrait être envisagée à partir des produits de la réaction et par suite le schéma ci-dessus ne s'applique que dans le cas d'une réaction irréversible ou bien, dans le cas où les concentrations en C et D sont très faibles. Dans ce dernier cas la réaction correspondant à la formation de $X^{\ddagger}$ à partir de C et D peut être négligée, ce qui est le cas au début de toute réaction. Dans ces conditions, on peut aussi supposer que la disparition de $X^{\ddagger}$ par la réaction 2 n'affecte pratiquement pas les concentrations à l'équilibre de 1. Nous pouvons donc écrire :

$$K^{\ddagger} = \frac{(X^{\ddagger})}{(A)\ (B)}$$

Dès lors, la vitesse de réaction s'écrivant $v = k_r\ (A)(B)$ peut aussi s'écrire en notant $k^{\ddagger}$ la constante de vitesse de décomposition du complexe activé :

$$v = k^{\ddagger} (X^{\ddagger})$$
$$= k^{\ddagger} K^{\ddagger} (A) (B) \text{ et par suite : } k_r = k^{\ddagger} K^{\ddagger}$$

H. EYRING et ses collaborateurs (97) ont démontré que la constante de la vitesse de décomposition du complexe activé était indépendante de la réaction considérée :

$$k^{\ddagger} = \frac{k\,T}{h}$$

La constante d'équilibre $K^{\ddagger}$ s'exprime en thermodynamique statistique par :

$$K^{\ddagger} = \frac{f_X^{\ddagger}}{f_A\, f_B}\; e^{-\frac{\Delta\varepsilon^{\ddagger}}{kT}}$$

où : $f_X^{\ddagger}$, f_A et f_B sont les fonctions de partition,
k est la constante de Boltzmann,
$\Delta\varepsilon^{\ddagger}$ la différence entre les niveaux d'énergie fondamentaux des espèces $X^{\ddagger}$, A et B.

Les énergies des molécules considérées dans leur état fondamental sont en général (100) calculées par sommation de quatre termes :

- $-\varepsilon_v$ qui est l'énergie de vibration des noyaux au zéro absolu (il n'y a pas en effet au zéro absolu d'énergies de translation et de rotation),
- $-\varepsilon_l$ qui est l'énergie des liaisons localisées,
- $-\varepsilon_d$ qui est l'énergie des liaisons délocalisées et l'énergie d'interaction des deux types de liaison
- $-\varepsilon_{nl}$ qui est l'énergie d'interaction des atomes non liés.

On admet généralement qu'en plus de ces termes intervient un terme ε_s (φ) correspondant à l'effet de solvant, effet qui perturbe les niveaux d'énergie des molécules, dépend de la température et modifie aussi les fonctions de répartition que nous

noterons f_{sA}... Enfin, il peut y avoir une probabilité non nulle pour que le complexe activé ne donne pas les produits de la réaction ; la constante de vitesse est alors multipliée par un coefficient de transmission κ_s qui est le rapport du nombre de chocs efficaces au nombre de chocs total. De plus, la mécanique ondulatoire nous enseigne que la barrière de potentiel possède une certaine transparence, c'est-à-dire que la probabilité de passage de l'état initial à l'état final, sans passer par le maximum d'énergie potentielle, n'est pas nulle. Cet effet tunnel introduit un facteur (1 + ts) où ts est généralement très petit sauf à très basse température ou en présence d'une barrière de potentiel peu élevé. t_s et κ_s dépendent évidemment des conditions de solvatation.

En définitive, la constante de vitesse k_r d'une réaction s'exprime donc par :

$$k_r = (1 + t_s)\kappa_s \frac{kT}{h} \frac{f_s X^{\ddagger}}{f_{sA} f_{sB}} \exp \left| - \frac{\Delta\varepsilon_v^{\ddagger} + \Delta\varepsilon_l^{\ddagger} + \Delta\varepsilon_d^{\ddagger} + \Delta\varepsilon_{nl}^{\ddagger} + \Delta\varepsilon_s^{\ddagger}(T)}{kT} \right|$$

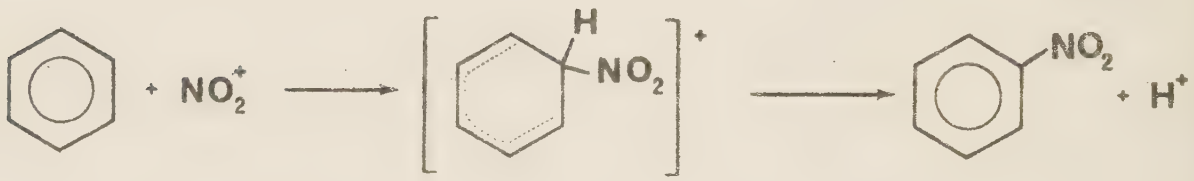
Si cette expression ne se prête guère au calcul du fait du nombre de grandeurs intervenant, elle nous montre par contre que la comparaison de deux constantes de vitesse, dans une série, peut être simple car dans ces conditions un certain nombre de termes peuvent rester constants et s'éliminent dans l'expression $\ln(k_r/k'_r)$.

Cependant ces calculs font intervenir le complexe activé puisque tous les termes $\Delta\varepsilon^{\ddagger}$ sont des différences entre les énergies des niveaux fondamentaux du complexe activé et des molécules réagissantes, et nous n'avons dans la plupart des cas que peu d'informations sur la structure du complexe activé. Il en résulte la nécessité d'utiliser un modèle pour ce complexe activé. Parmi les différents modèles proposés dans la littérature, nous retiendrons seulement ceux qui sont les plus adaptés à l'étude des molécules aromatiques et qui permettent de calculer les indices de réactivité.

III - 2 - 3 - Les modèles de l'état de transition.

III - 2 - 3 - 1 - Le modèle de WHELAND.

Dans un article célèbre (101), WHELAND a suggéré que lors de l'attaque d'un carbone aromatique par l'ion NO_2^+ le complexe activé pouvait être représenté de la manière suivante :



Dans cet intermédiaire, pour lequel le centre réactionnel devient tétracoordonné, la liaison délocalisée est rompue et réduite ; elle ne comprend que quatre électrons et ne s'étend que sur cinq carbones. La différence d'énergie entre le complexe activé et la molécule initiale peut se calculer et correspond à l'énergie nécessaire pour amener deux électrons sur la position intéressée. Cette énergie de localisation peut constituer une approche dans les comparaisons des constantes de vitesse.

Un des avantages de ce modèle est de se prêter aux calculs simples dans le cadre d'une approximation π comme par exemple la méthode H.M.O. . Par contre, le défaut principal de ce modèle est de ne pas tenir compte du réactif. Ainsi, tous les agents électrophiles sont supposés, d'après ce modèle, réagir de la même façon et conduire aux mêmes substitutions ce qui n'est pas le cas en réalité.

III - 2 - 3 - 2 - La molécule isolée.

Le calcul de la fonction d'onde d'une molécule fournit un certain nombre d'indices que les chimistes ont utilisés comme indices de réactivité sous la forme de diagrammes moléculaires. Ces indices caractérisent la structure électronique d'une molécule isolée mais ce ne sont pas des observables puisque ce ne sont pas des valeurs propres d'opérateurs. En général, elles sont classées sous le nom d'indices statiques à l'inverse des indices dynamiques qui sont en fait le résultat d'un calcul d'énergie.

Ces principaux indices statiques sont :

- les densités de charge,
- les indices de valence libre,
- les superdélocalisabilités,
- les densités de charges dans l'orbitale frontière.

La prise en considération de ces indices se justifie par le fait que certains auteurs ont trouvé pour des classes données de molécules, des relations linéaires entre ces indices et les énergies de localisation calculées selon le modèle de WHELAND (100).

Ces indices se réfèrent en fait à un modèle de l'état de transition ne faisant intervenir ni le réactif ni les conditions expérimentales de la réaction. Ces indices n'ont donc de valeur que dans le cas où l'état de transition se rapproche de la

structure de la molécule de départ isolée, non perturbée par le milieu . Si l'on s'intéresse aux densités de charge, on ne retient pour l'évaluation de la barrière de potentiel que la fraction correspondant aux interactions électrostatiques.

III - 2 - 3 - 3 - Le modèle de la molécule perturbée.

On peut remarquer que pour certaines molécules, il y a contradiction entre les conclusions que l'on peut tirer de l'examen des différents indices de réactivité. Par exemple, les densités de charges peuvent laisser prévoir une réactivité différente de celle prévue par les densités de charge dans l'orbitale frontière. G. KLOPMAN dans deux articles récents (102, 103) a montré dans quel cas la réactivité est contrôlée par les densités de charges et dans quel cas elle est contrôlée par les densités de charges dans l'orbitale frontière. L'auteur calcule la variation d'énergie due à la perturbation résultant de l'approche mutuelle des deux réactifs. Cette variation d'énergie résulte de trois effets qui sont les suivants :

- l'effet de voisinage qui traduit l'approche des deux entités chargées
- l'effet de transfert électronique qui traduit l'interaction des orbitales moléculaires se recouvrant
- et l'effet de solvant.

L'importance d'un tel modèle est due au fait qu'il tient compte des deux réactifs et non d'un seul comme le modèle de WHELAND ou le modèle de la molécule isolée.

L'auteur calcule ces trois effets pour deux systèmes R et S qui interréagissent par leurs atomes r et s et aboutit à l'équation suivante :

$$\Delta E = - q_r \, q_s \, \frac{\Gamma}{\varepsilon} + \Delta E \, (solv) + \sum_{\substack{m \\ occ}} \sum_{\substack{n \\ inocc}} \left| \frac{2 \, (C_r^m)^2 \, (C_s^n)^2}{E_m - E_n} \right|$$

Le premier terme représente l'effet de voisinage sous la forme d'une interaction coulombienne entre les charges q_r et q_s des atomes r et s dans le milieu de constante diélectrique ε.

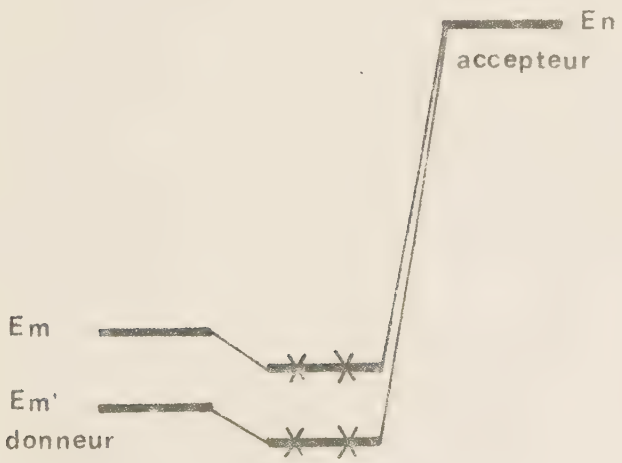
E_m et E_n sont les énergies des orbitales occupées ψ_m de R et ψ_n de S qui interagissent et C_r^m et C_s^n leurs coefficients.

β représente le terme d'échange entre les deux atomes r et s.

Les deux cas extrêmes sont représentés schématiquement sur les figures ci-dessous.

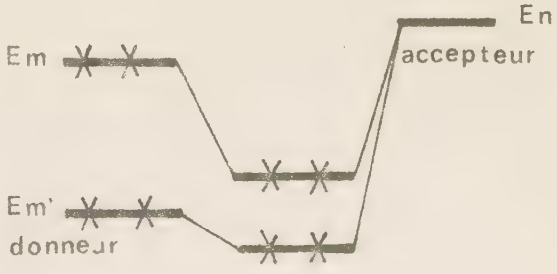
$$|Em - En| \gg 0$$
$$|Em - Em'| \ll |Em - En|$$

- 1 -



$$|Em - En| \simeq 0$$
$$|Em - Em'| \gg |Em - En|$$

- 2 -



La perturbation étant inversement proportionnelle à $E_m - E_n$, si E_m est très différent de E_m comme dans le cas - 1 - tous les termes sous la somme seront d'importance voisine et la perturbation prendra la forme :

$$2 \sum_{\substack{m \\ occ}} (C_r^m)^2 \sum_{\substack{n \\ inocc}} (C_s^n)^2 \frac{\beta^2}{(E_m - E_n)_{moy}}$$

La réaction sera contrôlée dans ce cas par les densités de charge totales. Dans le cas - 2 - , au contraire, puisque E_m tend vers E_n , le terme en $1/(E_m - E_n)$ sera beaucoup plus important que les autres termes en $1/(E_{m'} - E_{n'})$ et par suite la réaction sera contrôlée par la charge dans les orbitales E_m et E_n qui sont les orbitales frontières ou stéréodirectrices.

Ce modèle doit donc permettre de rendre compte de la réactivité dans les réactions ambidentes et il doit aussi permettre d'apprécier la réactivité des molécules qui acceptent des réactifs de la même classe (électrophiles par exemple) en des positions différentes suivant la dureté de ces réactifs.

III - 2 - 3 - 4 - Le modèle à délocalisation.

Une autre façon de concevoir un modèle de l'état de transition, tenant compte de la nature du réactif et de son effet d'approche, a été proposé par M.G. EVANS (104) qui au lieu de réduire la délocalisation, comme pour le modèle de WHELAND, l'étend au noyau aromatique jusqu'au réactif. Ce modèle à délocalisation (105) (106) (107), à l'inverse de celui de WHELAND, n'implique pas la rupture de la conjugaison au niveau du centre réactionnel et il n'implique pas non plus le changement de structure du carbone attaqué qui de trigonal deviendrait tétrahédrique

pour revenir enfin à l'état trigonal. Suivant ce modèle, l'état de transition pour une substitution électrophile aromatique peut être représenté par le schéma suivant :

La différence d'énergie entre cet état de transition et les molécules isolées donne une valeur approximative de la barrière de potentiel dont le franchissement est la condition de la réaction. Dans ce modèle très simple le réactif est caractérisé par un orbitale unique (vide dans le cas d'un électrophile) et une intégrale coulombienne α_R tenant compte en particulier de sa dureté et de sa solvatation. Dans l'état de transition, une intégrale d'échange β_R caractérise l'état d'approche du réactif et du sommet attaqué.

Les avantages d'un tel modèle sont importants puisque ce modèle est susceptible d'un traitement réduit aux électrons π. Les auteurs (105) ont montré que le principe de la possibilité de séparation des électrons en 2 classes restait valable ce qui permet de traiter de très grandes séries à l'aide d'une approximation simple à mettre en oeuvre comme la méthode de HÜCKEL ou des méthodes semi-empiriques.

Nous allons appliquer ces différents modèles de l'état de transition aux calculs concernant nos réactions régies par un déterminisme cinétique ; nous essayerons de comparer les résultats auxquels conduisent les différentes approximations.

III - 2 - 4 - Résultats.

Nous allons comparer les résultats obtenus avec les différents modèles de l'état de transition aux résultats obtenus lors de l'alcoylation en présence d'acides phosphoriques. Toutes ces alcoylations ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales précisées dans la première partie et fournissent des résultats comparables entre eux que nous rappellerons dans le tableau ci-dessous.

PHENOLS	SOMMETS				
	2	3	4	5	6
Phénol	8,5	0	8	0	8,5
Méthyl-2 phénol		1	7,5	2	9,5
Méthyl-3 phénol	8		8	0	12,5
Méthyl-4 phénol	5,5	2,5		2,5	5,5

TABLEAU XII

Réactivités cinétiques expérimentales du phénol et des méthylphénols

Le classement des sommets par ordre de réactivité est donc le suivant :

- Phénol 2 > 4 >> 3
- Méthyl-2 phénol 6 > 4 > 5 > 3
- Méthyl-3 phénol 6 > 4 = 2 >> 5
- Méthyl-4 phénol 2 > 3

III - 2 - 4 - 1 - Modèle de WHELAND.

PHENOLS	SOMMETS				
	2	3	4	5	6
Phénol	2,313	2,542	2,353		
Méthyl-2 phénol		2,430	2,348	2,439	2,304
Méthyl-3 phénol	2,227		2,263	2,544	2,242
Méthyl-4 phénol	2,308	2,381			

TABLEAU XIII

Modèle de WHELAND. Energies de localisation en unités β

Ce modèle de l'état de transition nous conduit à l'énergie de localisation qui est la différence entre l'énergie du complexe portant deux électrons sur le carbone concerné, et la molécule initiale. Les calculs ont été faits avec la méthode de HUCKEL en utilisant les paramètres donnés dans l'annexe A3 ; les résultats sont portés dans le tableau XIII pour les différents sommets du phénol et des trois méthylphénols. Ce modèle conduit aux ordres de réactivités suivants :

PHENOLS	ORDRES DE REACTIVITE DES SOMMETS	
	EXPERIMENTAUX	MODELE DE WHELAND
Phénol	2 > 4 >> 3	2 > 4 >> 3
Méthyl-2 phénol	6 > 4 >> 5 > 3	6 > 4 >> 3 > 5
Méthyl-3 phénol	6 > 2 = 4 >> 5	2 > 6 > 4 >> 5
Méthyl-4 phénol	2 > 3	2 > 3

TABLEAU XIV

Comparaison des ordres de réactivité expérimentaux et théoriques (modèle de WHELAND)

Bien que les résultats correspondant aux sommets 2 et 6 du méthyl-3 phénol et 3 et 5 du méthyl-2 phénol ne soient pas conformes aux résultats expérimentaux, tous les autres résultats sont en très bon accord (tableau XIV). Ainsi, la comparaison des tableaux XII et XIII montre que des énergies de localisation de l'ordre de 2,54 correspondent à une réactivité pratiquement nulle, tandis que celle de l'ordre de 2,43 correspond à une réactivité faible mais appréciable. Pour des énergies de localisation de l'ordre de 2,30 , la réactivité est grande.

III - 2 - 4 - 2 - La molécule isolée.

Malgré les imperfections d'un tel modèle, nous avons examiné les indices de réactivité obtenus par cette méthode, dans le but d'effectuer, d'une part, des comparaisons avec les résultats expérimentaux, d'autre part de comparer pour un même indice les résultats obtenus par différentes méthodes. Le tableau XV donne les résultats obtenus. Le détail des calculs est précisé

	PHENOL			ME-2 PHENOL			
	2	3	4	3	4	5	6
Charges totales :							
. C.N.D.O.	4,057	3,970	4,022	3,990	4,018	3,980	4,058
Charges σ :							
. C.N.D.O.	2,988	2,999	2,978	2,994	2,985	2,994	2,995
Charges π :							
. C.N.D.O.	1,069	0,971	1,044	0,996	1,033	0,986	1,062
. P.P.P.	1,042	0,996	1,021	0,999	1,022	0,999	1,042
. H.M.O.	1,061	0,997	1,045	1,030	1,043	1,019	1,051
. H.M.O.W.	1,034	1,010	1,026	1,029	1,019	1,023	1,039
Charges de l'orbitale frontière :							
. C.N.D.O.	0,116	0,041	0,262	0,001	0,206	0,101	0,041
. P.P.P.	0,115	0,059	0,304	0,017	0,275	0,103	0,061
. H.M.O.	0,138	0,038	0,271	0,000	0,207	0,101	0,056
. H.M.O.W.	0,129	0,044	0,274	0,000	0,219	0,109	0,049
Indices de valence libre							
. C.N.D.O.	0,420	0,397	0,408	0,409	0,402	0,401	0,413
. P.P.P.	0,417	0,397	0,408	0,406	0,402	0,399	0,417
. H.M.O.	0,427	0,396	0,407	0,409	0,407	0,401	0,425
. H.M.O.W.	0,422	0,397	0,408	0,408	0,405	0,401	0,422
Superdélocalisabilité :							
. H.M.O.	1,006	0,8[illegible]	0,[illegible]	0,911	1,[illegible]	0,915	1,[illegible]
. H.M.O.W.	0,[illegible]	0,[illegible]	0,[illegible]	0,[illegible]	1,[illegible]	0,945	1,[illegible]

	ME-3 PHENOL				ME-4 PHENOL	
	2	4	5	6	2	3
Charges totales :						
. C.N.D.O.	4,069	4,039	3,965	4,072	4,057	3,986
Charges σ :						
. C.N.D.O.	2,979	2,972	3,005	2,985	1,996	2,993
Charges π :						
. C.N.D.O.	1,090	1,067	0,960	1,087	1,061	0,993
. P.P.P.	1,045	1,024	0,997	1,044	1,041	0,998
. H.M.O.	1,093	1,074	0,995	1,082	1,059	1,027
. H.M.O.W.	1,052	1,043	1,015	1,046	1,039	1,028
Charges de l'orbitale frontière :						
. C.N.D.O.	0,043	0,277	0,014	0,185	0,092	0,058
. P.P.P.	0,060	0,307	0,030	0,193	0,100	0,067
. H.M.O.	0,079	0,293	0,012	0,212	0,108	0,064
. H.M.O.W.	0,040	0,287	0,012	0,104	0,102	0,065
Indices de valence libre						
. C.N.D.O.	0,433	0,418	0,397	0,426	0,419	0,409
. P.P.P.	0,423	0,409	0,397	0,419	0,416	0,404
. H.M.O.	0,439	0,421	0,395	0,431	0,426	0,410
. H.M.O.W.	0,433	0,417	0,396	0,426	0,422	0,409
Superdélocalisabilité :						
. H.M.O.	1,083	1,080	0,830	1,086	1,015	0,910
. H.M.O.W.	1,065	1,064	0,803	1,063	1,014	0,942

TABLEAU XV

Indices de réactivité

L'examen des superdélocalisabilités électrophiles nous conduit aux ordres suivants :

PHENOLS	ORDRES DE REACTIVITE DES SOMMETS	
	EXPERIMENTAUX	SUPERDELOCALISABILITE
Phénol	2 > 4 >> 3	2 > 4 >> 3
Méthyl-2 phénol	6 > 4 >> 5 > 3	6 > 4 >> 5 > 3
Méthyl-3 phénol	6 > 2 = 4 >> 5	6 > 2 > 4 >> 5
Méthyl-4 phénol	2 > 3	2 >> 3

TABLEAU XVI

Comparaison des ordres de réactivité expérimentaux et théoriques (superdélocalisabilité)

Comme le montre le tableau XVI, l'ordre trouvé ne correspond pas tout à fait à l'ordre expérimental notamment en ce qui concerne le méthyl-3 phénol.

Il faut remarquer enfin que les calculs effectués avec la méthode ω conduisent à des valeurs similaires à celles obtenues par la méthode de R. PARRISER, R.G. PARR et J.A. POPLE. Ce résultat déjà connu permet de mettre en oeuvre un calcul, très simple (H.M.O.ω.) à la place de la méthode de R. PARRISER, R.G. PARR et J.A. POPLE qui nécessite la connaissance des géométries.

Cette étude nous montre donc que le modèle de la molécule isolée, sans tenir compte du réactif et des conditions expérimentales, conduit dans certains cas à des contradictions entre les différents indices de réactivité quelle que soit l'ap-

proximation de calcul envisagée et à des contradictions pour un même indice de réactivité suivant l'approximation de calcul utilisée. Néanmoins, il faut noter l'assez bon accord entre les ordres expérimentaux de réactivité des sommets et ceux prévus par la superdélocalisabilité.

III - 2 - 4 - 3 - La molécule et le réactif.

Nous disposons de deux modèles de l'état de transition qui prennent en compte le réactif : le modèle proposé par G. KLOPMAN qui conduit à calculer la perturbation engendrée par le réactif s'approchant de la molécule et le modèle à délocalisation conduisant à calculer l'énergie correspondant à l'extension de la délocalisation du noyau aromatique vers le réactif. Ces deux façons de calculer la variation d'énergie entre l'état fondamental et l'état de transition conduisant à des résultats voisins, nous les discuterons simultanément. Dans les deux cas, le réactif est caractérisé par une orbitale unique. Ne sachant pas a priori la valeur des paramètres correspondant à l'action de l'alcool isopropylique, nous avons fait varier dans un large domaine la valeur de l'intégrale coulombienne qui lui correspond :

$$\alpha_c - 1\,\beta_{cc} < \alpha_R < \alpha_c + 1\,\beta_{cc}$$

L'intégrale d'échange entre le réactif et le carbone intéressé a été prise égale à 0,4 conformément aux travaux de O. CHALVET (109). Le mode de calcul et les autres paramètres utilisés sont précisés en annexe A 1.

Les courbes des figures 37, 38, 39 et 40 représentent les résultats obtenus à l'aide du modèle à délocalisation pour le phénol et les trois méthylphénols. De même, les courbes des figures 41, 42, 43 et 44 représentent les résultats obtenus par le calcul de perturbation pour ces quatre phénols.

Les résultats obtenus par l'une ou l'autre des deux techniques, pour un phénol donné, sont tout à fait comparables et les courbes ont la même forme ; nous observons seulement des

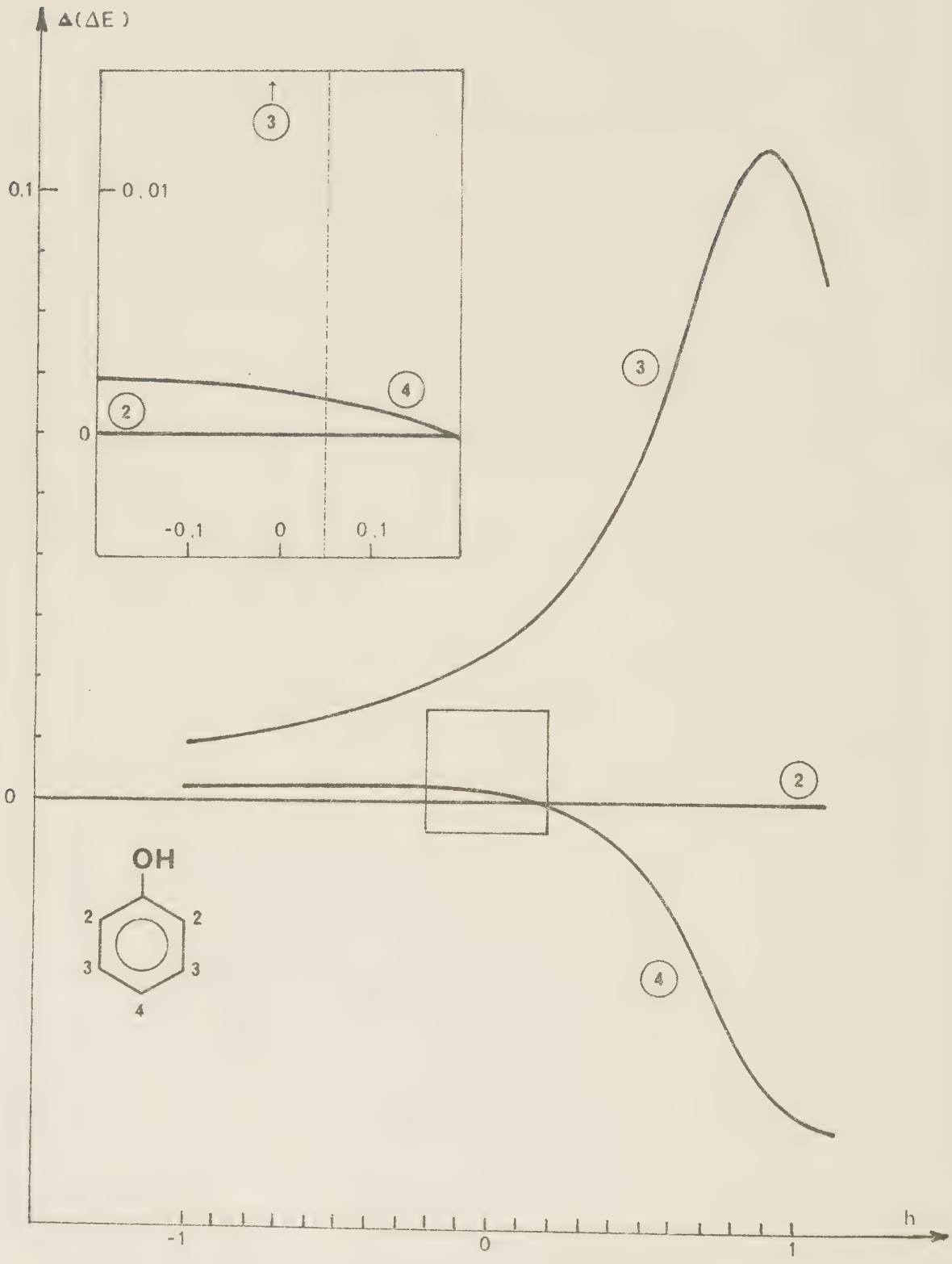


FIGURE 37

Réactivité des sommets du phénol à partir du modèle à délocalisation

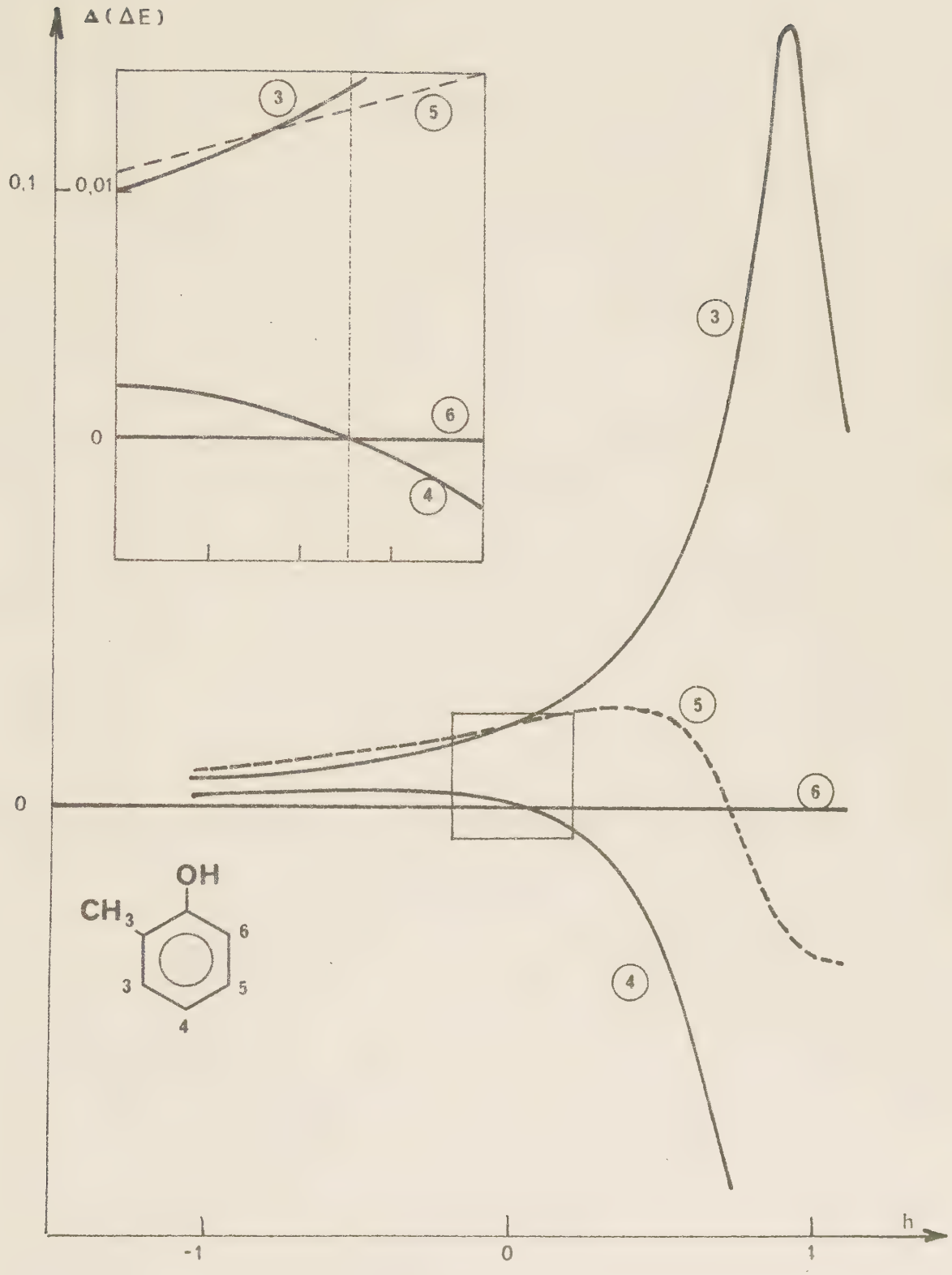


FIGURE 38

Réactivité des sommets de l'orthocrésol à partir du modèle à délocalisation

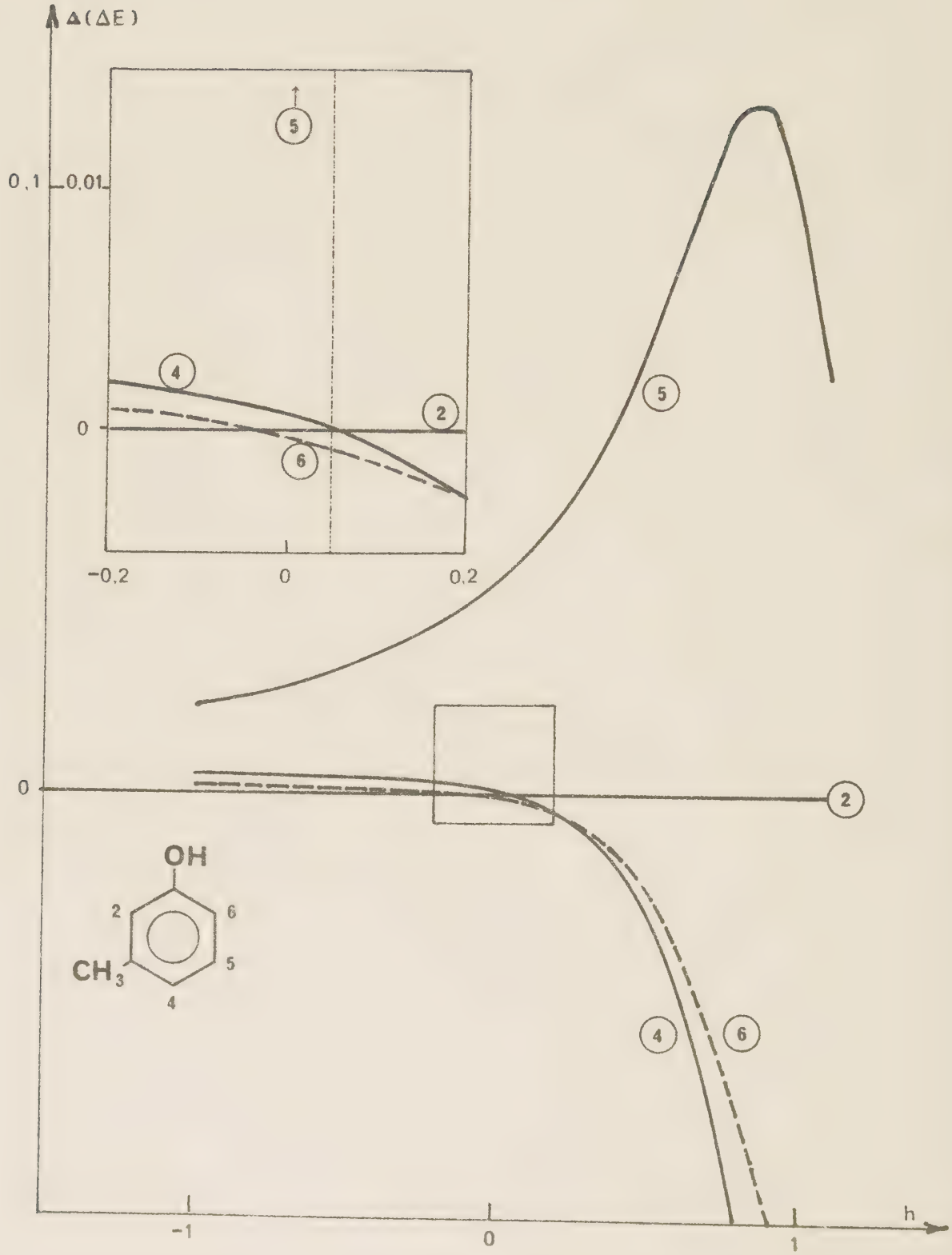


FIGURE 39

Réactivité des sommets du métacrésol à partir du modèle à délocalisation

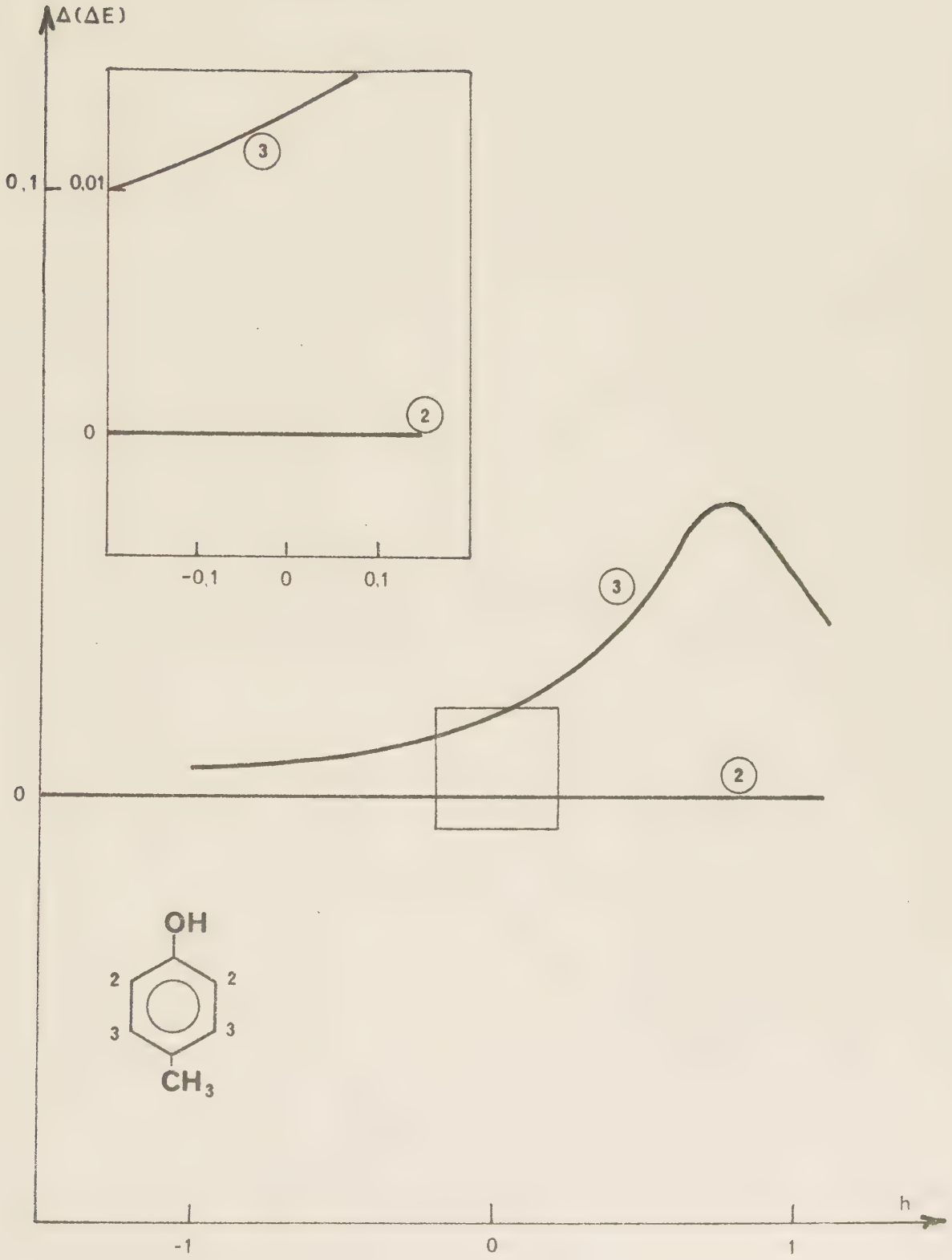


FIGURE 40

Réactivité des sommets du paracrésol à partir du modèle à délocalisation

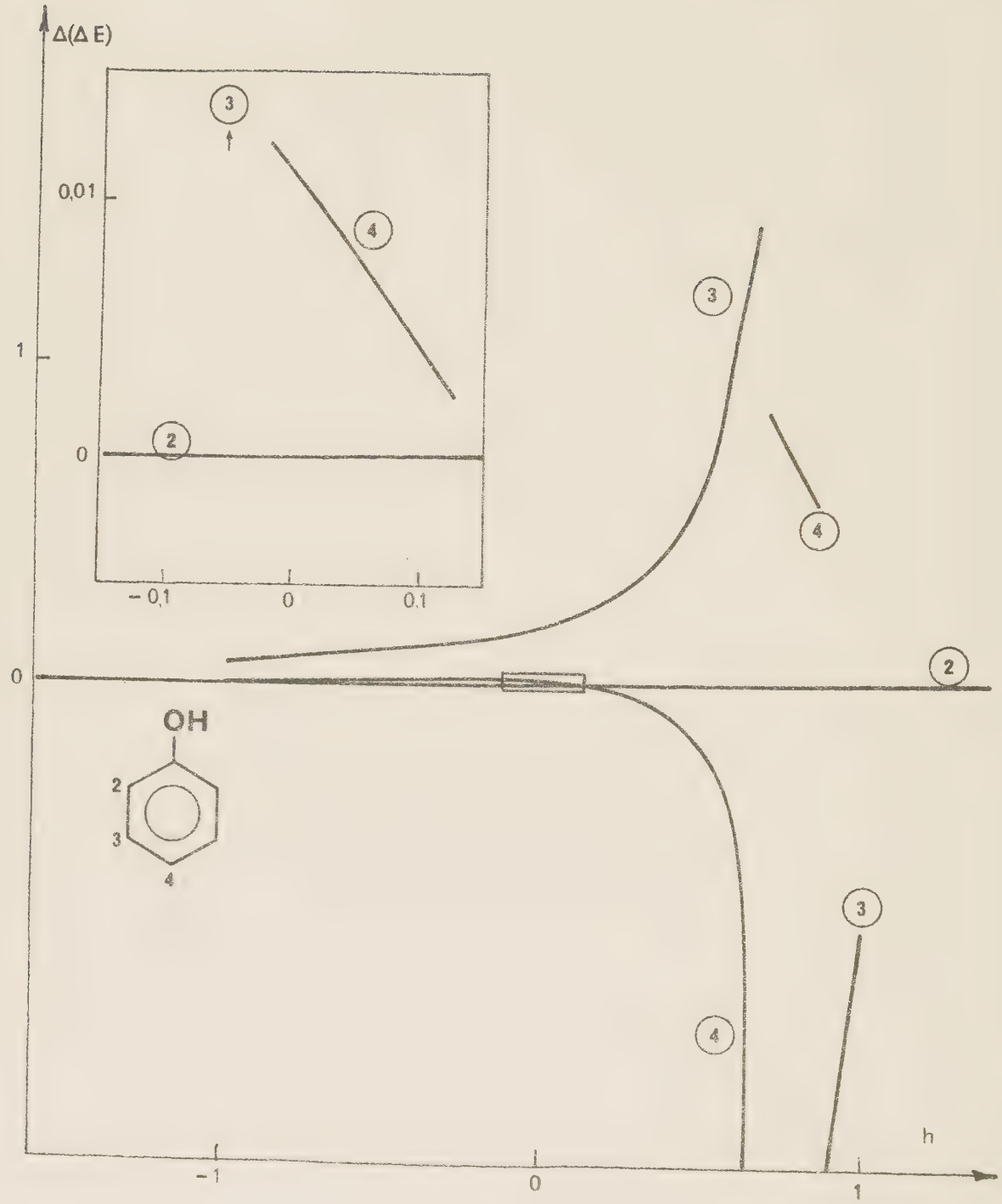


FIGURE 41

Réactivité des sommets du phénol à partir du modèle de la molécule perturbée

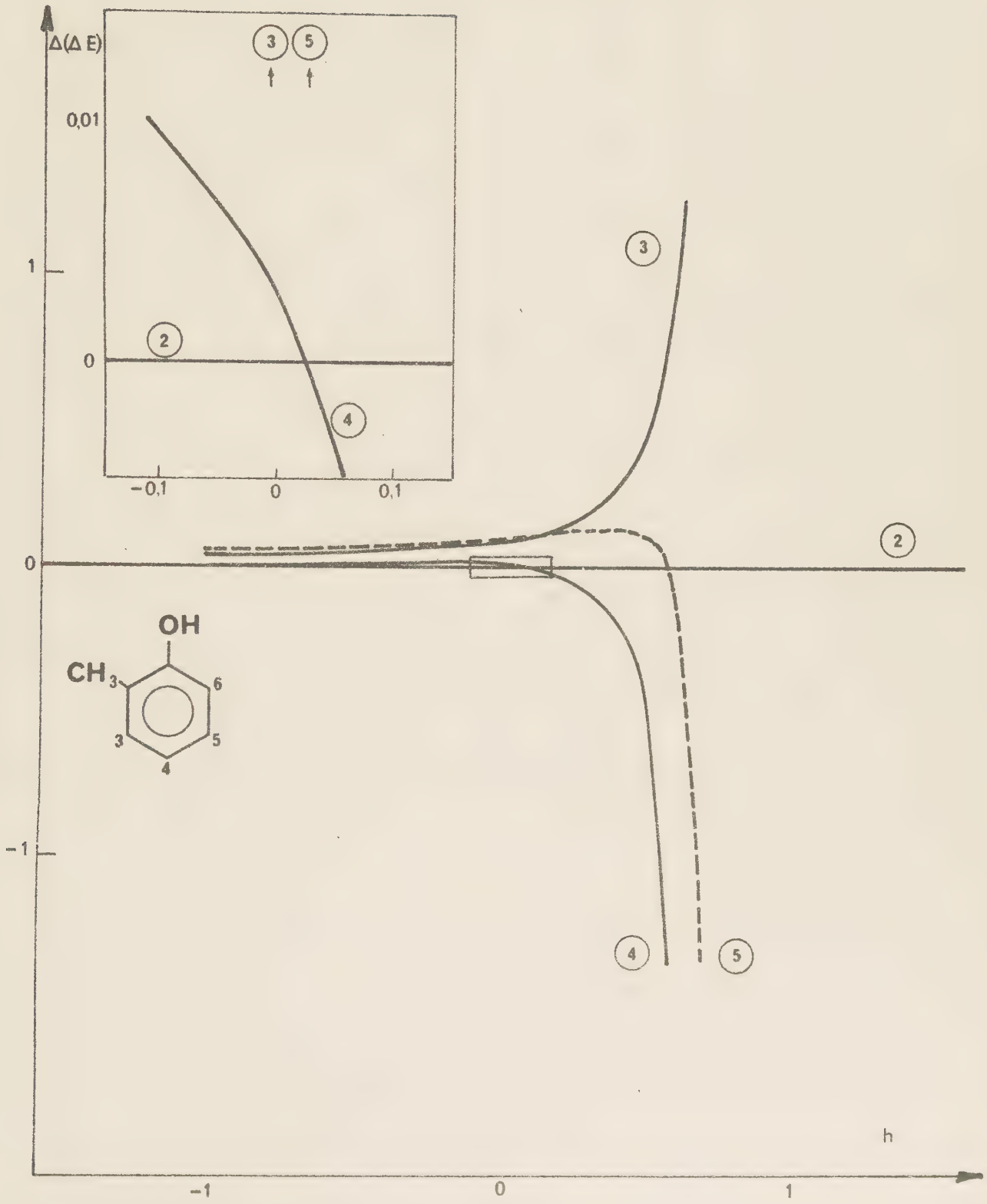


FIGURE 42

Réactivité des sommets de l'orthocrésol a partir du modèle de la molécule perturbé

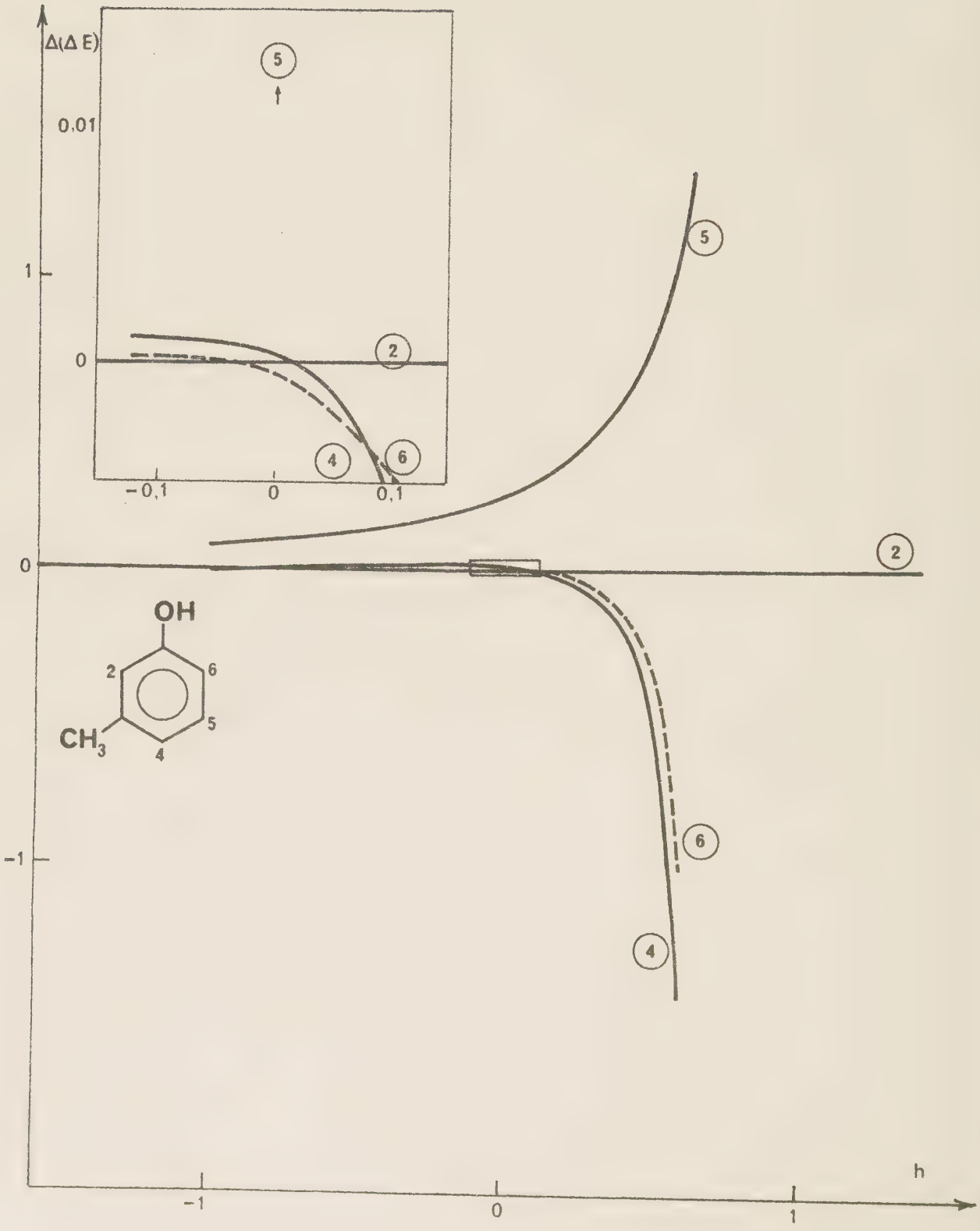


FIGURE 43

Réactivité des sommets du métacrésol à partir du modèle de la molécule perturb

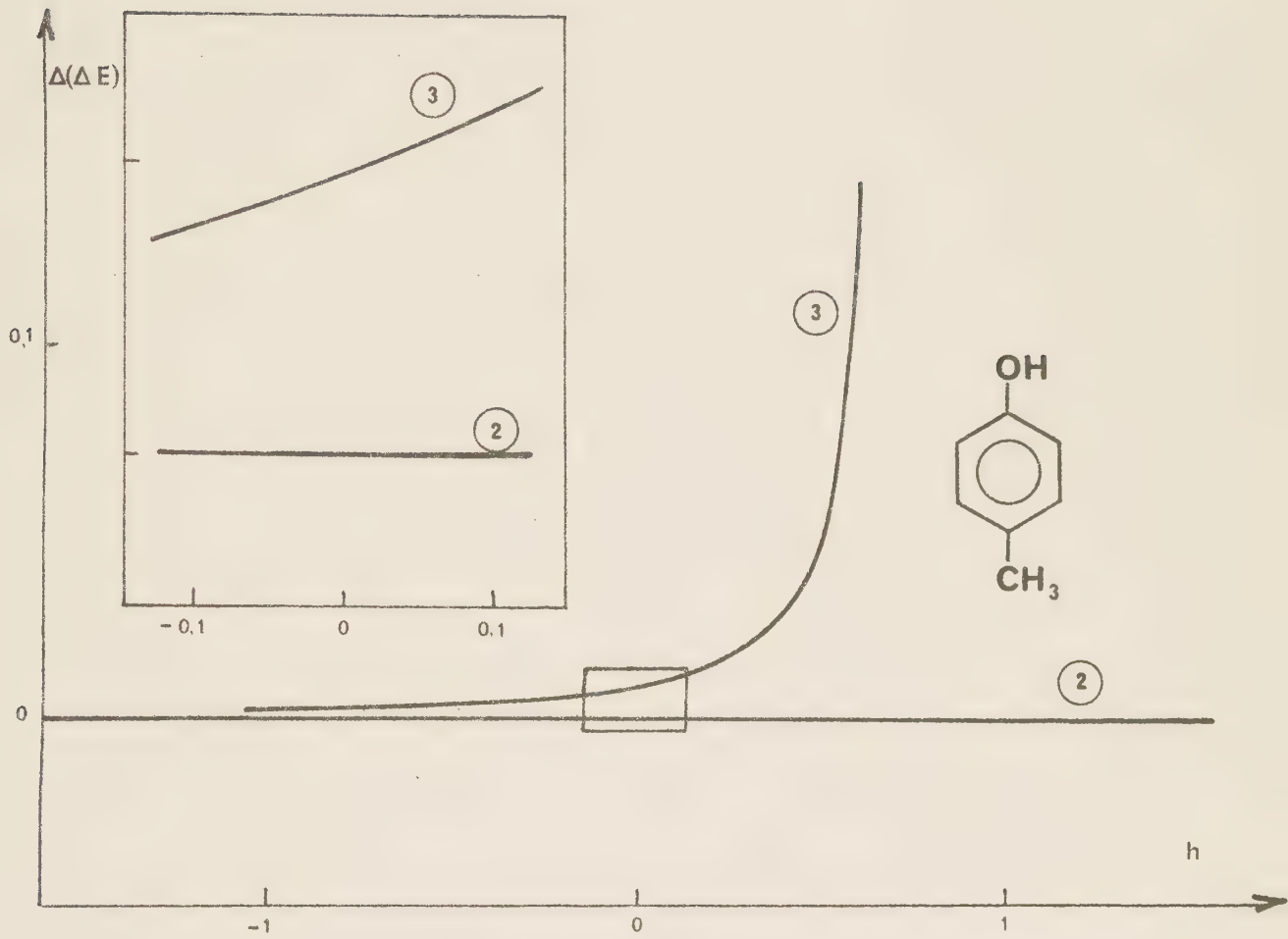


FIGURE 44

Réactivité des sommets du paracrésol à partir du modèle de la molécule perturbée

discontinuités pour les valeurs élevées de h_R dans l'expression :

$$\alpha_R = \alpha_c + h_R \beta_{cc}$$

Ces discontinuités sont dues à la forme de l'expression proposée par G. KLOPMAN. Les résultats obtenus correspondent à l'expression $E_X - E_{X'}$ où E_X est l'énergie du complexe formé en attaquant le sommet le plus réactif et $E_{X'}$ un autre sommet. Ces figures ne donnent donc pas directement la différence d'énergie entre le complexe et la molécule, $\Delta E = E_{complexe} - E_{molécule}$ mais permettent de montrer plus aisément les croisements entre les courbes correspondant à la réactivité des différents sommets.

Les figures 37, 38, 39 et 40 correspondant au modèle à délocalisation donnent donc les résultats que l'on peut attendre en fonction de h_R, dans toutes les substitutions électrophiles intéressant le phénol ordinaire et les trois méthylphénols. La signification physique de ce paramètre correspond à la dureté de l'électrophile considéré, compte tenu des conditions expérimentales. En prenant l'exemple du phénol, nous observons que pour les valeurs de h_R faibles ($h_R < 0$), le sommet 2 est le plus réactif tandis qu'au fur et à mesure que h_R augmente, ($h_R > 0,2$) le sommet 4 voit sa réactivité augmenter. Ceci correspond pour $h_R = 0$ aux réactions contrôlées par les charges, au sens défini par KLOPMAN, donc à l'action des électrophiles durs, compte tenu des conditions expérimentales de solvatation et de température. Pour $h_R > 0,2$ les réactions sont gouvernées par les charges frontières et correspondent à l'action des électrophiles mous.

Nous pouvons d'ailleurs remarquer que pour $h_R = - 0,2$ il existe une excellente corrélation entre les charges H.M.O. obtenues directement par la méthode de HÜCKEL et les énergies obtenues par le modèle à délocalisation.

A l'inverse, pour $h_R = + 1$, nous obtenons le tableau suivant des réactivités :

PHENOLS	ORDRES DE REACTIVITE DES SOMMETS	
	MODELE A DELOCALISATION $h_R = +1$	CHARGES DANS L'ORBITALE FRONTIERE
Phénol	4 > 2 >> 3	4 > 2 >> 3
Méthyl-2 phénol	4 > 5 > 6 >> 3	4 > 5 >> 6 >> 3
Méthyl-3 phénol	4 > 6 > 2 >> 5	4 > 6 > 2 >> 5
Méthyl-4 phénol	2 > 3	2 > 3

TABLEAU XVII

Comparaison des ordres de réactivité pour $h_R = +1$ et ceux donnés par les charges dans l'orbitale frontière

Ce tableau correspond exactement à celui obtenu à partir des charges dans l'orbitale frontière, quelle que soit l'approximation de calcul envisagé, ce qui montre que le modèle délocalisé peut rendre compte des deux types de réactivité ainsi que de toutes les situations intermédiaires possibles.

Enfin, c'est là le résultat le plus important de ce travail, l'examen des courbes au voisinage de 0 montre que pour des valeurs de h_R comprises entre 0,0 et 0,1, le tableau suivant (qui donne les ordres de réactivité) confirme les ordres de réactivité expérimentaux.

PHENOLS	ORDRE DE REACTIVITE DES SOMMETS	
	EXPERIMENTAUX	MODELE A DELOCALISATION $0 < h_R < 0,1$
Phénol	2 > 4 >> 3	2 > 4 >> 3
Méthyl-2 phénol	6 > 4 >> 5 > 3	6 > 4 >> 5 > 3
Méthyl-3 phénol	6 > 2 = 4 >> 5	6 > 2 = 4 >> 5
Méthyl-4 phénol	2 > 3	2 > 3

TABLEAU XVIII

Comparaison des ordres de réactivité expérimentaux et de ceux donnés par le modèle à délocalisation pour $0 < h_R < 0,1$

Nous pensons donc que les valeurs de h_R comprises entre 0 et 0,1 caractérisent l'alcool isopropylique que nous avons employé comme agent d'alcoylation dans les conditions opératoires choisies (solvant, température, pression).

De plus, les courbes des figures 37, 38, 39 et 40 devraient premettre d'interpréter les résultats obtenus au cours de substitutions électrophiles avec le phénol et les trois méthylphénols et des électrophiles doux par exemple, en se plaçant à d'autres valeurs de h_R.

Les courbes correspondant aux calculs de la molécule perturbée conduisent aux mêmes conclusions bien que les valeurs de h_R soient légèrement inférieures.

Nous avons porté sur la figure 45 les valeurs de ΔE pour chacune des positions des 4 phénols envisagés et pour les valeurs de h_R entourant la valeur définie plus haut comme correspondant à l'action de l'alcool isopropylique dans l'acide phosphorique à

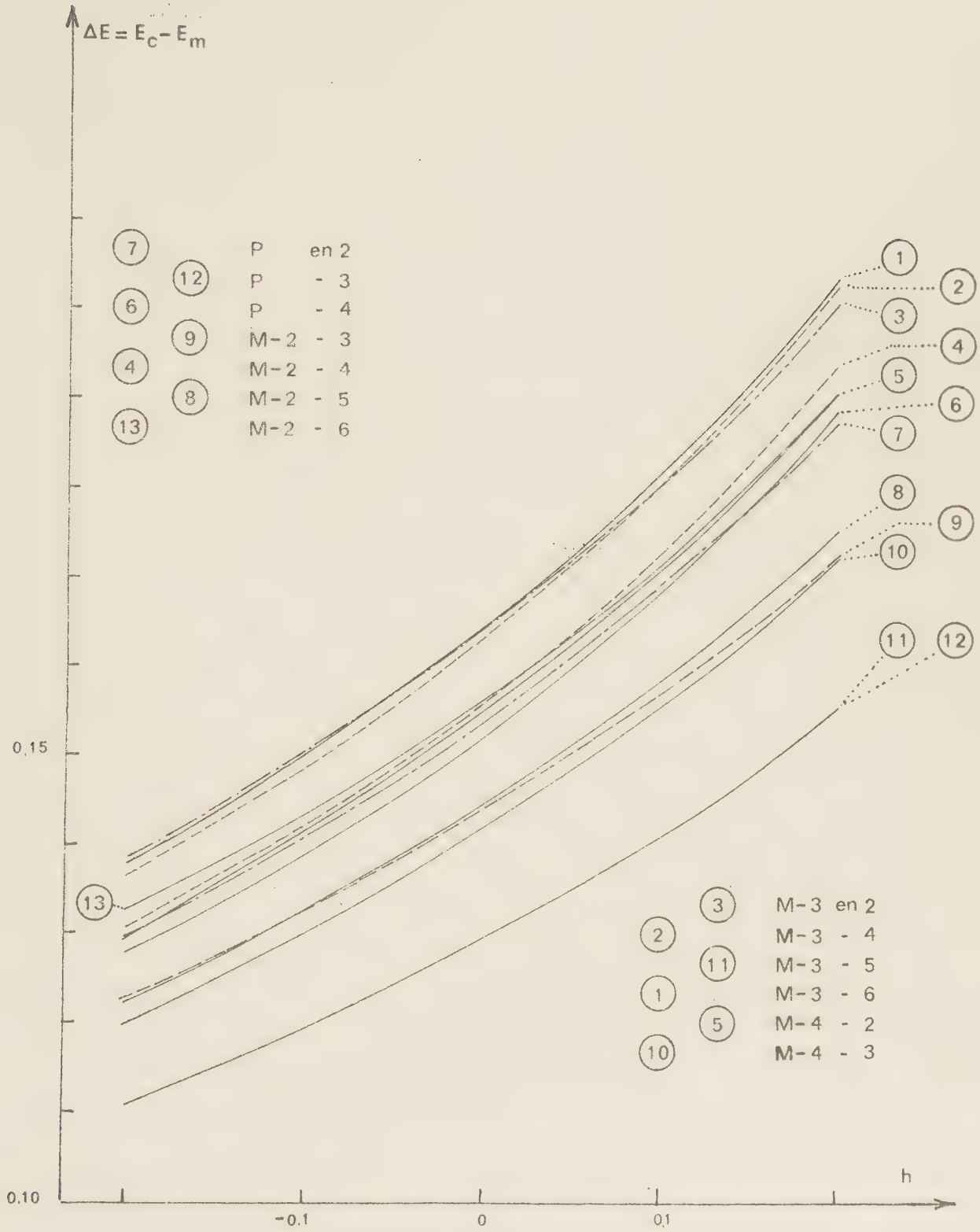


FIGURE 45

Valeurs de $\Delta E = E_{complexe} - E_{molécule}$ pour $-0,2 < R_R < 0,$

90°C. Ces valeurs correspondent aux barrières de potentiel à franchir pour que la réaction ait lieu. La figure permet de confirmer une conclusion que nous avons déjà tirée à partir des études faites au moyen du modèle de WHELAND.

Les positions très réactives sont :

- Méthyl-3 phénol 2, 4 et 6
- Méthyl 2 phénol 4 et 6
- Méthyl-4 phénol 2
- Phénol 2 et 4

Les positions peu réactives sont :

- Méthyl-2 phénol 3 et 5
- Méthyl-4 phénol 3

Les positions pratiquement non réactives sont :

- Phénol 3
- Méthyl-3 phénol 5

III - 2 - 5 - Discussion.

L'étude de la réactivité au moyen du modèle de la molécule isolée nous a conduit à mettre en évidence une contradiction entre les résultats tirés de l'examen des différents indices statiques de réactivité ; les densités de charge π indiquent une réactivité maximale en ortho tandis que les densités de charge dans l'orbitale frontière indiquent une réactivité maximale en para. On peut donc penser que l'agent électrophile intervient et que sa dureté modifie l'ordre des réactivités des différents carbones du noyau phénolique.

La comparaison des charges sur les sommets des noyaux phénoliques et des ordres de réactivité observés expérimentalement montre que les charges π ne gouvernent pas totalement la réactivité puisque l'on observe des inversions entre les deux diagrammes.

Les résultats obtenus au moyen du modèle de G.W. WHELAND sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux. Il faut néanmoins remarquer que le modèle de G.W. WHELAND appliqué aux benzènes monosubstitués conduit à une énergie de localisation plus faible en ortho qu'en para de substituant. Ce résultat trouvé aussi par G.R. HOWE (263) a été infirmé par E.L.MOTELL et coll. (264) pour les alcoylbenzènes ; nous pensons donc que des études complémentaires sont nécessaires notamment en ce qui concerne le choix des géométries

Il y a là une contradiction que nous n'avons pu élucider. C'est bien d'une contradiction entre ces deux modèles de l'état de transition qu'il s'agit puisqu'ils correspondent tous les deux à la perturbation mutuelle maximale des deux réactifs. En effet, le modèle de WHELAND correspond à ce cas puisque la perturbation est engendrée par la localisation complète de 2 électrons sur un atome de carbone ; par ailleurs, le calcul proposé par G. KLOPMAN montre que les charges frontières gouvernent la réactivité dans le cas où il y a précisément perturbation maximale.

L'étude entreprise au moyen du modèle à délocalisation ou par la formule de perturbation proposée par G. KLOPMAN, nous a conduit à des diagrammes donnant la réactivité électrophile pour chaque phénol en fonction de la dureté de l'agent électrophile dans les conditions opératoires envisagées. Cet électrophile est caractérisé par le terme h_R de l'expression $\alpha_R = \alpha_c + h_R\beta_{cc}$. Ces diagrammes doivent permettre d'interpréter de nombreuses réactions de substitution électrophile avec les quatre phénols étudiés. Nous avons remarqué en particulier que pour des valeurs de h_R de l'ordre de - 0,2, le modèle à délocalisation reproduit les réactivités prévues par les charges π sur les différents sommets, tandis que pour $h_R = 1$, ce modèle reproduit les réactivités prévues par les charges dans l'orbitale frontière.

La valeur de $h_R = 0,1$ qui reproduit les ordres de réactivité obtenus expérimentalement, caractérise l'action de l'alcool isopropylique en présence d'acide phosphorique. Cette valeur correspond comme on le voit sur les diagrammes à une faible perturbation des molécules initiales. D'autre part, les énergies des orbitales frontières reportées dans le tableau ci-après

sont très différentes de celle correspondant au réactif. La molécule dont l'énergie de l'orbitale frontière est voisine de 0,7 est donc faiblement perturbée par un réactif dont l'énergie est de 0,1.

PHENOLS	ORBITALES OCCUPEES				ORBITALE FRONTIERE	ORBITALES VACANTES		
Phénol		+2,609	+1,790	+1,000	0,755	-1,000	-1,108	-2,04
Méthyl-2 phénol	+2,668	+2,236	+1,715	+0,920	0,6864	-1,037	-1,120	-2,06
Méthyl-3 phénol	+2,630	+2,324	+1,643	+0,901	0,733	-1,033	-1,131	-2,06
Méthyl-4 phénol	+2,622	+2,344	+1,602	+1,000	0,657	-1,000	-1,161	-2,06

TABLEAU XIX

Energies (H.M.O.) des différentes orbitales du phénol et des méthylphénol

III - 2 - 6 - Conclusion.

La discussion précédente nous permet de conclure que l'état de transition de la réaction d'isopropylation dans l'acide phosphorique par l'alcool isopropylique ne correspond pas à la molécule isolée non perturbée.

Les preuves que nous avons apportées à l'appui de cette affirmation sont les suivantes. Tout d'abord, les ordres de réactivité des différents sommets déterminés expérimentalement ne correspondent pas à ceux déterminés à partir des charges π. Ensuite, la valeur du paramètre h_R = 0,1 caractérisant le réactif qui correspond à notre réaction est différente de la valeur - 0,2, valeur qui correspond à la réactivité selon les charges de la molécule isolée.

L'état de transition de notre réaction ne correspond pas non plus à la molécule la plus perturbée par le réactif qui correspondrait à la réactivité gouvernée par la charge dans l'orbitale frontière et dont nous avons vu que la valeur de h_R = 1

dans le modèle à délocalisation rendait parfaitement compte.

Nous avons donc un état de transition intermédiaire dans lequel la molécule est faiblement perturbée par le réactif ; la valeur de h_R égale à 0,1 que nous avons trouvée, rend compte de cette faible perturbation.

III - 3 - LA REACTIVITE THERMODYNAMIQUE ET LA STABILITE DES ALCOYLPHENOLS.

La grandeur thermodynamique qui indique la possibilité d'une réaction est la variation d'enthalpie libre ΔG qui accompagne celle-ci. Elle permet d'apprécier si cette réaction est spontanée, équilibrée ou impossible. Dans l'expression :

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \; P_D^d}{P_A^a \; P_B^b}$$

ΔG° représente la variation d'enthalpie libre normale de la réaction. La réaction est :

- impossible si $\Delta G > 0$
- spontanée si $\Delta G < 0$
- équilibrée si $\Delta G = 0$

Dans le cas des réactions équilibrées $\Delta G = 0$, donc $\Delta G^\circ = - RT \ln K$. La variation d'enthalpie libre normale ΔG° accompagnant la réaction, les réactifs et les produits étant dans l'état normal de référence, peut être calculée par l'équation :

$$\Delta G^\circ = \sum_{\text{produits}} \Delta G_f^\circ \; - \sum_{\text{réactifs}} \Delta G_f^\circ$$

ΔG_f° représente les enthalpies libres normales de formation des composés conformément à la réaction :

$$aC(\text{graphite}) + \frac{b}{2} H_2 \; (\text{gaz}) + \frac{c}{2} O_2 \; (\text{gaz}) \rightarrow C_a H_b O_c$$

Les produits et les réactifs sont pris dans leur état normal de référence.

III - 3 - 1 - Enthalpies libres de formation.

Le travail à réaliser consiste donc à déterminer les enthalpies libres de formation des différents composés intervenant dans les réactions.

L'application de la relation classique de la thermodynamique :

$$\Delta G^{\circ}_{T} = \Delta H^{\circ}_{T} - T\Delta S^{\circ}_{T}$$

nécessite la connaissance à la température T des enthalpies et entropies normales de formation. Ces grandeurs ne sont pas connues pour les différents alcoylphénols qui font l'objet de ce travail. Il serait théoriquement possible de les calculer par la thermodynamique statistique à partir des données spectrales mais la complexité des molécules envisagées rend un tel calcul rapidement inextricable. Nous devons donc avoir recours à une méthode d'estimation. Les deux grands procédés d'estimation des fonctions thermodynamiques sont basés sur les similitudes structurales ou sur les contributions de groupes.

La méthode des similitudes structurales est une application à la thermodynamique de la régularité des propriétés physiques ou chimiques observée dans une série de composés. Le travail de G.S. PARKS et H.M. HUFFMAN (110) sur les hydrocarbures permet de calculer les changements dans les valeurs de ΔS°_{298} et ΔG°_{298} correspondant à l'insertion d'un groupe CH_2 ou à la substitution d'un hydrogène par un groupe CH_3, OH, NO_2 sur un hydrocarbure donné.

Le principe des méthodes basées sur les contributions de groupes repose sur le fait que, dans certaines limites reconnues, un groupe d'atomes apporte la même contribution aux propriétés thermodynamiques quelle que soit la structure totale de la

molécule dans laquelle ce groupe est inséré. Divers auteurs à la suite de K.S. PITZER (111, 112) ont montré à partir de considérations théoriques que les fonctions enthalpie et énergie libre peuvent s'exprimer sous la forme de fonctions additives du nombre d'atomes de carbone, compte tenu de leur environnement respectif ; on a :

$$(G^\circ - H^\circ_0)/_T = G^\circ + (n_1 + n_2 + n_3 + n_4 - 1)\, S + (2n_1 + n_2 - n_3 - 4)\, B + (n_1 + n_2 - n_4 - 3)\, I + n_1 v_1 + n_2 v_3 + n_3 v_3 + n_4 v_4 + G \text{ stérique} + F\sigma$$

Dans cette expression, n_1, n_2, n_3, n_4 représentent respectivement le nombre de CH_3, CH_2, CH, C,

v_1, v_2, v_3, v_4, les constantes de vibration caractéristiques des liaisons CH, respectivement dans les groupes CH_3, CH_2, CH augmentées suivant le cas d'un terme correctif empirique,

S, B, I, les constantes relatives respectivement à l'élongation, à la courbure de la liaison C - C ou à la rotation interne,

$G_{stérique}$, le facteur caractéristique de l'interaction stérique des groupements dans les molécules,

G° une constante pour toutes les molécules,

$F\sigma$ le facteur de symétrie du squelette carboné de la molécule.

Par suite, les fonctions $(H^\circ - H^\circ_0)/_T$ et $(G^\circ - H^\circ_0)/_T$ peuvent se calculer de manière très simple par sommation des contributions des divers groupes formant la molécule (113, 114, 115). Nous avons retenu la méthode proposée par J.L. FRANKLIN (116) qui a étendu le raisonnement précédent aux hydrocarbures aromatiques diversement substitués et aux composés organiques possédant en particulier des groupes OH. Ce même auteur a montré que les fonctions ΔH°_f et ΔG°_f peuvent aussi s'exprimer sous la forme d'une somme de contributions caractéristiques des divers groupes formant la molécule.

Les deux difficultés que nous avons rencontrées dans l'application de cette méthode, difficultés qui limitent la précision de nos calculs, sont les suivantes :

- La première réside en l'absence d'évaluation du facteur stérique qui a été négligé par J.L. FRANKLIN lui-même et qui doit néanmoins avoir une certaine valeur pour deux groupements hydrocarbonés importants placés en ortho l'un de l'autre sur un noyau aromatique.

- La deuxième réside dans le fait que les corrections de substitution sur le noyau aromatique ont été calculées par J.L. FRANKLIN à partir des hydrocarbures aromatiques portant seulement des groupes méthyle et éthyle. L'application de ces corrections aux alcoylphénols revient à confondre un groupe OH et un groupe alcoyle ce qui n'est pas nécessairement juste, même si les deux groupes présentent un effet inductif de même sens.

Les résultats de ces calculs sont portés dans le tableau XX qui donne, pour les différents alcoylphénols à l'état gazeux idéal, la valeur de l'enthalpie libre de formation normale à différentes températures.

La seule valeur trouvée dans la littérature pour les enthalpies libres de formation est celle donnée par J.H. PERRY (117) pour le phénol à l'état gazeux à 298°K $\Delta G^{\circ}_{f} = 6,26$ Kcal.mole^{-1}. Cette valeur ne peut nous permettre d'apprécier la validité de la méthode puisqu'elle a servi au calcul de la contribution de l'hydroxyle phénolique.

III - 3 - 2 - <u>La stabilité des alcoylphénols</u>.

Considérons la réaction (1) de formation à l'état gazeux d'un composé, les réactifs et les produits étant dans l'état normal de référence ;

$$aC(gr) + \frac{b}{2} H_2 (g) + \frac{c}{2} O_2 (g) \rightleftarrows C_aH_bO_c \quad (g) \qquad (1)$$

Température °K	0	273	298	450	600	800	1000
Phénol	-18,24	- 8,30	- 6,53	+ 4,14	+14,81	+ 27,77	+ 40,74
Me-2 Phénol	-24,24	- 8,98	- 6,66	+ 7,39	+21,45	+ 39,44	+ 57,44
Me-3 Phénol	-25,44	-10,18	- 7,86	+ 6,19	+20,25	+ 38,24	+ 56,24
Me-4 Phénol	-24,74	- 9,11	- 6,75	+ 7,51	+21,78	+ 40,15	+ 58,52
iPr-2	-32,32	- 6,95	- 3,34	+17,41	+40,17	+ 68,72	+ 97,27
iPr-3	-33,52	- 8,15	- 4,54	+16,11	+38,97	+ 67,52	+ 96,07
iPr-4	-32,82	- 7,07	- 3,43	+17,53	+40,50	+ 69,32	+ 98,15
DiMe - 2,6	-30,14	- 8,92	- 5,97	+11,88	+29,75	+ 53,32	+ 76,90
DiMe - 2,5	-31,44	-10,50	- 7,58	+10,07	+27,72	+ 51,02	+ 74,32
DiMe - 2,4	-31,44	-10,50	- 7,58	+10,07	+27,72	+ 51,02	+ 74,32
DiMe - 2,3	-30,14	- 9,30	- 6,38	+11,27	+28,92	+ 52,22	+ 75,52
DiMe - 3,4	-31,44	-10,50	- 7,58	+10,07	+27,72	+ 51,02	+ 74,34
DiMe - 3,5	-32,64	-11,32	- 8,37	+ 9,59	+27,35	+ 50,92	+ 74,50
DiiPr - 2,6	-46,30	- 4,84	+ 0,67	+33,93	+67,19	+111,87	+156,56
DiiPr - 2,5	-47,60	- 6,31	- 0,94	+32,11	+65,16	+109,57	+153,98
DiiPr - 2,4	-47,60	- 6,31	- 0,94	+32,11	+65,16	+109,57	+153,98
DiiPr - 3,5	-48,80	- 7,17	- 1,73	+31,13	+63,99	+109,57	+154,16
Me-2 iPr-3	-37,42	- 7,26	- 3,06	+22,99	+47,64	+ 81,49	+115,35
Me-2 iPr-4	-38,52	- 8,46	- 4,26	+21,09	+46,44	+ 80,29	+114,15
Me-2 iPr-5	-38,52	- 8,46	- 4,26	+21,09	+46,44	+ 80,29	+114,15
Me-2 iPr-6	-37,42	- 6,69	- 2,65	+22,91	+48,47	+ 82,60	+117,73
Me-2 DiiPr-3,5	-53,60	- 5,29	- 0,66	+36,64	+72,63	+111,34	+152,06
Me-3 iPr-2	-37,42	- 7,26	- 3,06	+22,29	+47,64	+ 81,49	+115,35
Me-3 iPr-4	-38,52	- 8,46	- 4,26	+21,09	+46,44	+ 80,29	+114,15
Me-3 iPr-5	-39,72	- 9,29	- 5,05	+20,51	+46,07	+ 80,20	+114,33
Me-3 iPr-6	-38,52	- 8,46	- 4,26	+21,09	+46,44	+ 80,29	+114,15
Me-4 iPr-2	-37,82	- 7,87	- 3,66	+21,74	+47,14	+ 80,74	+114,35
Me-4 iPr-3	-38,52	- 8,46	- 4,26	+21,09	+46,44	+ 80,29	+114,15
Me-4 iPr- 2,5	-54,10	- 7,22	- 1,16	+35,48	+72,13	+110,84	+151,56
Me-4 DiiPr3,5	-54,30	- 7,44	- 1,36	+35,38	+71,93	+110,64	+151,36
TriiPr-2,4,6	-62,38	- 4,92	+ 2,37	+46,52	+90,68	+151,52	+212,57
$C_3 H_7 OH$			-43,92		-16,11		+ 18,61
$C_3 H_6$			+14,99		+26,46		+ 43,43
H_2O	-57,10		-54,63	-52,94	-51,15	- 48,64	- 46,04
H Cl			-31,35				

TABLEAU XX

Enthalpies libres de formation des alcoylphénols : ΔG°_f (kcal. mole^{-1})

la facilité avec laquelle ce composé se forme est liée à la constante d'équilibre de formation K_p.

Sur le plan thermodynamique la fonction représentative de cette constante d'équilibre est la fonction de PLANCK Γ correspondant à la réaction, puisque :

$$\Gamma = \frac{\Delta G^\circ_f}{T} = - R \ln K_p$$

L'étude de la variation de cette fonction avec la température pour une série d'isomères permet de comparer leurs stabilités thermodynamiques relatives. Le composé le plus stable aura la plus grande constante d'équilibre de formation et correspondra, compte tenu de la formule précédente, à la plus faible valeur de Γ. Nous avons porté sur le tableau XXI les valeurs de la fonction de PLANCK calculées pour différentes températures. Ce tableau permet de constater que, dans la série des méthylphénols et dans celle des isopropylphénols, les isomères méta substitués sont les plus stables. Les isomères ortho et para substitués ont des stabilités équivalentes, mais on note une inversion aux environs de 350°K (77°C), ce qui nous donne les ordres de stabilité suivants :

- à haute température méta >> ortho > para
- à basse température méta >> para > ortho

Dans le cas des dérivés disubstitués, on obtient l'ordre de stabilité suivant :

dialcoyl-3,5 > dialcoyl-2,5 -2,4 -3,4 > dialcoyl-2,3 > dialcoyl-2,6

toutefois, au voisinage de 1000°K, les dialcoyl-3,5 phénols sont un peu moins stables que leurs isomères-2,5 - 2,4 et-3,4.

Pour comparer entre eux les phénols, n'ayant pas la même condensation en carbone, nous avons rapporté conformément aux travaux de F.D. ROSSINI (118, 119), la fonction de PLANCK

Température °K	0	273	298	450	600	800	1000
Phénol		- 30,40	- 21,91	+ 9,21	+ 24,68	+ 34,65	- 40,74
Me-2 Phénol		- 32,90	- 22,35	+ 16,40	35,8	+ 49,2	57,44
Me-3 Phénol		- 37,25	- 26,37	+ 13,75	33,7	+ 47,8	56,24
Me-4 Phénol		- 33,40	- 22,65	+ 16,70	36,3	+ 50,3	58,52
iPr-2		- 25,45	- 11,21	+ 38,70	66,95	+ 85,9	97,27
iPr-3		- 29,85	- 15,23	+ 35,80	64,95	+ 84,25	96,07
iPr-4		- 25,90	- 11,51	+ 37,00	67,50	+ 86,6	98,15
DiMe - 2,6		- 32,65	- 20,03	+ 26,41	49,58	+ 66,7	76,90
DiMe - 2,5		- 38,50	- 25,44	+ 22,40	46,20	+ 63,7	74,32
DiMe - 2,4		- 38,50	- 25,44	+ 22,40	46,20	+ 63,7	74,32
DiMe - 2,3		- 34,10	- 21,41	+ 25,20	48,20	+ 65,4	75,52
DiMe - 3,4		- 38,50	- 25,44	+ 22,40	46,20	+ 63,7	74,32
DiMe - 3,5		- 41,50	- 28,09	+ 21,32	45,58	+ 63,5	74,50
DiiPr - 2,6		- 17,72	+ 2,25	+ 75,5	111,98	+ 139,8	156,56
DiiPr - 2,5		- 23,15	- 3,15	+ 71,3	108,59	+ 137,0	153,98
DiiPr - 2,4		- 23,15	- 3,15	+ 71,3	108,59	+ 137,0	153,98
DiiPr - 3,5		- 26,25	- 5,80	+ 69,3	106,64	+ 136,5	154,16
Me-2 iPr-3		- 26,60	- 10,27	+ 51,2	79,40	+ 101,8	115,35
Me-2 iPr-4		- 31,00	- 14,29	+ 46,9	77,40	+ 100,2	114,15
Me-2 iPr-5		- 31,00	- 14,29	+ 46,9	77,40	+ 100,2	114,15
Me-2 iPr-6		- 24,50	- 8,89	+ 50,7	80,78	+ 103,2	117,73
Me-2 DiiPr-35		- 19,35	- 2,21	+ 81,5	121,04	+ 139,2	152,06
Me-3 iPr-2		- 26,10	- 10,27	+ 49,6	79,40	+ 101,8	115,35
Me-3 iPr-4		- 31,00	- 14,29	+ 46,9	77,40	+ 100,2	114,15
Me-3 iPr-5		- 34,00	- 16,94	+ 45,5	76,78	+ 100,2	114,33
Me-3 iPr-6		- 31,00	- 14,29	+ 46,9	77,40	+ 100,2	114,15
Me-4 iPr-2		- 28,85	- 12,28	+ 48,3	78,56	+ 101,0	114,35
Me-4 iPr-3		- 31,00	- 14,29	+ 46,9	77,40	+ 100,2	114,15
Me-4 DiiPr-25		- 26,45	- 3,89	+ 78,9	120,21	+ 138,5	151,56
Me-4 DiiPr-35		- 27,25	- 4,56	+ 78,8	119,88	+ 138,6	151,36
TriiPr-2,4,6		- 18,05	+ 4,14	+107,0	151,12	+ 189,5	212,57

TABLEAU XXI

Fonction de PLANCK($\Delta G^\circ_f/T$). 10^3 pour les différents alcoylphénols

Température (°K)	0	273	298	450	600	800	1000
Phénol		- 5,07	- 3,65	+ 1,54	+ 4,11	5,78	+ 6,79
Me-2 Phénol		- 4,70	- 3,20	+ 2,34	+ 5,10	7,04	+ 8,21
Me-3 Phénol		- 45,32	- 3,76	+ 1,97	+ 4,82	6,82	+ 8,03
Me-4 Phénol		- 4,78	- 3,23	+ 2,39	+ 5,18	7,17	+ 8,36
iPr - 2		- 2,83	- 1,24	+ 4,30	+ 7,44	9,53	+ 10,81
iPr - 3		- 3,32	- 1,69	+ 3,98	+ 7,22	9,36	+ 10,67
iPr - 4		- 2,88	- 1,29	+ 4,34	+ 7,50	9,63	+ 10,90
DiMe - 2,6		- 4,08	- 2,50	+ 3,30	+ 6,20	8,35	+ 9,61
DiMe - 2,5		- 4,82	- 3,18	+ 2,80	+ 5,77	7,98	+ 9,29
DiMe - 2,4		- 4,82	- 3,18	+ 2,80	+ 5,77	7,98	+ 9,29
DiMe - 2,3		- 4,26	- 2,67	+ 3,14	+ 6,02	8,18	+ 9,44
DiMe - 3,4		- 4,82	- 3,18	+ 2,80	+ 5,77	7,98	+ 9,29
DiMe - 3,5		- 5,18	- 3,51	+ 2,66	+ 5,70	7,95	+ 9,31
DiiPr - 2,6		- 1,48	+ 0,19	+ 6,29	+ 9,35	11,63	+ 13,00
DiiPr - 2,5		- 1,92	- 0,26	+ 5,93	+ 9,05	11,42	+ 12,83
DiiPr - 2,4		- 1,92	- 0,26	+ 5,93	+ 9,05	11,42	+ 12,83
DiiPr - 3,5		- 2,18	- 0,48	+ 5,76	+ 8,89	11,35	+ 12,84
Me-2 iPr-3		- 2,66	- 1,03	+ 5,12	+ 7,94	10,18	+ 11,53
Me-2 iPr-4		- 3,10	- 1,43	+ 4,69	+ 7,74	10,02	+ 11,41
Me-2 iPr-5		- 3,10	- 1,43	+ 4,69	+ 7,74	10,02	+ 11,41
Me-2 iPr-6		- 2,45	- 0,89	+ 5,07	+ 8,08	10,32	+ 11,77
Me-2 DiiPr-3,5		- 1,49	- 0,17	+ 6,36	+ 9,31	10,72	+ 11,70
Me-3 iPr-2		- 2,61	- 1,03	+ 4,96	+ 7,94	10,18	+ 11,53
Me-3 iPr-4		- 3,10	- 1,43	+ 4,69	+ 7,74	10,02	+ 11,45
Me-3 iPr-5		- 3,40	- 1,69	+ 4,55	+ 7,68	10,02	+ 11,43
Me-3 iPr-6		- 3,10	- 1,43	+ 4,69	+ 7,74	10,02	+ 11,55
Me-4 iPr-2		- 2,88	- 1,23	+ 4,83	+ 7,86	10,10	+ 11,43
Me-4 iPr-3		- 3,10	- 1,43	+ 4,69	+ 7,74	10,02	+ 11,41
Me-4 DiiPr-2,5		- 2,04	- 0,30	+ 6,06	+ 9,25	10,65	+ 11,65
Me-4 DiiPr-3,5		- 2,10	- 0,35	+ 6,06	+ 9,22	10,65	+ 11,64
TriiPr-2,4,6		- 1,20	+ 0,53	+ 7,15	+ 10,07	12,62	+ 14,17

TABLEAU XXII

Valeurs de la fonction $1/n\ (\Delta G^{\circ}_{f})/T$ pour les différents alcoylphénols

correspondant à la formation d'un alcoylphénol, à un seul atome de carbone en calculant $\frac{1}{n}\Gamma$ (n étant le nombre d'atomes de carbone). Les courbes de la figure 46 donnent pour différentes températures les valeurs de cette fonction pour le plus stable et le moins stable des composés de chaque série d'isomères. Cette figure montre qu'à haute température (supérieure à 400°K, (120°C)) la stabilité thermodynamique est d'autant plus élevée que la condensation en carbone est faible. L'adjonction d'un substituant ramifié, de plus en plus important, au phénol entraîne la diminution de la stabilité du composé obtenu.

A des températures plus basses, on remarque que toutes les courbes se rapprochent et par conséquent, tous les alcoylphénols envisagés ont des stabilités thermodynamiques voisines. On remarque de plus que certaines courbes se croisent, en particulier à basse température, et le phénol devient thermodynamiquement moins stable que les méthyl et les diméthylphénols.

Par ailleurs, lorsque les courbes croisent l'axe des abscisses, on obtient les températures pour lesquelles $K_p = 1$ puisque $\Delta G^\circ_f = 0$. Au-delà de cette température, l'équilibre est en faveur de la dissociation de la molécule, tandis qu'en deçà, l'équilibre est en faveur de la formation de la molécule. Le tableau ci-après donne les températures absolues pour lesquelles $K_p = 1$. Ces températures confirment les remarques sur les stabilités relatives des différents alcoylphénols.

Une étude similaire, réalisée par F.D. ROSSINI et coll.(120) sur différentes séries d'hydrocarbures et en particulier sur les alcoylbenzènes ramifiés conduit aux remarques suivantes :

- à haute température, l'ordre des stabilités suit l'ordre inverse des masses moléculaires. Ainsi le benzène est plus stable que le toluène, lui-même plus stable que l'éthylbenzène, lui même plus stable que l'isopropylbenzène.

- pour les isomères, ROSSINI et coll. observent une stabilité importante à toute température du diméthyl-1,3 benzène et pour les diméthyl-1,2 et -1,4 benzènes, des stabilités équivalentes mais plus faibles.

Ces remarques confirment bien les résultats que nous avons obtenus et en particulier la grande stabilité thermodynamique des alcoylphénols méta et méta,méta'substitués.

	T (°K)		T (°K)
Phénol	392		
Méthyl-2 phénol	372	Isopropyl-2 phénol	316
Méthyl-3 phénol	384	Isopropyl-3 phénol	328
Méthyl-4 phénol	370	Isorpopyl-4 phénol	315
Diméthyl-2,6 phénol	350	Diisopropyl-2,6 phénol	294
Diméthyl-2,4 phénol	364	Diisopropyl-2,4 phénol	301
Diméthyl-2,5 phénol		Diisopropyl-2,5 phénol	
Diméthyl-3,4 phénol			
Diméthyl-2,3 phénol	355	Diisopropyl-3,5 phénol	304
Diméthyl-3,5 phénol	370	Triisopropyl-2,4,6 phénol	290

TABLEAU XXIII

Valeurs de la température absolue pour lesquelles $K_p = 1$

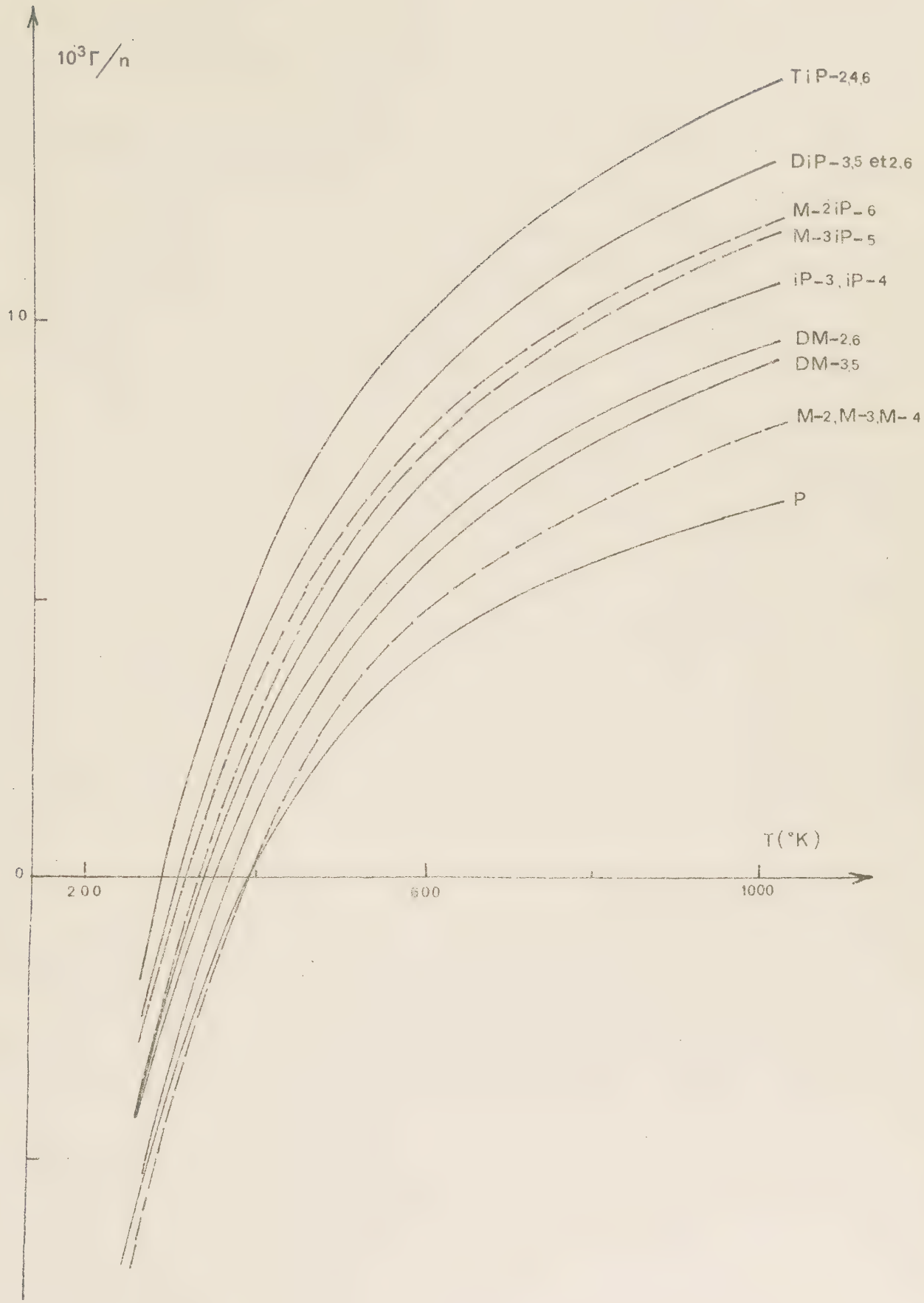


FIGURE 46

Variation de la fonction $\frac{1}{n}\Gamma$ *pour les différents alcoylphénols*

III - 2 - 3 - Les réactions d'alcoylation des phénols.

Les calculs que nous avons faits l'ont été pour des réactions dans l'état normal de référence. Nous avons dans un premier temps calculé les variations d'enthalpie libre au cours des réactions mettant en oeuvre les alcools et les alcènes et les constantes d'équilibres correspondantes.

La réaction :

$$C_6H_5OH + C_3H_7OH \rightleftarrows C_3H_7 - C_6H_4OH + H_2O$$

conduit aux variations d'enthalpies libres suivantes pour la formation de l'orthoisopropylphénol :

$$\Delta G^\circ_{298} = -8{,}52 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad K_{298} = 1{,}77.10^{6}$$
$$\Delta G^\circ_{600} = -9{,}68 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad K_{600} = 3{,}36.10^{3}$$
$$\Delta G^\circ_{1000} = -8{,}12 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad K_{1000} = 5{,}95.10^{1}$$

La réaction est possible à toute température comprise entre la température ambiante et 1000°K mais l'augmentation de la température ne fait que diminuer la constante d'équilibre.

Si nous considérons maintenant la même réaction effectuée, avec le propène :

$$C_6H_5OH + CH_3 - CH = CH_2 \rightleftarrows o\text{-}C_3H_7\text{-}C_6H_4OH$$

Les variations d'enthalpie libres et les constantes d'équilibre, sont les suivantes :

$$\Delta G^\circ_{298} = -11{,}80 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad K_{298} = 4{,}53.10^{8} \text{ atm.}^{-1}$$
$$\Delta G^\circ_{600} = -1{,}10 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad K_{600} = 2{,}52 \text{ atm.}^{-1}$$
$$\Delta G^\circ_{1000} = +13{,}10 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad K_{1000} = 1{,}37.10^{-3} \text{ atm.}^{-1}$$

La réaction n'est plus possible dans le sens gauche - droite à 1000°K et là encore, la constante d'équilibre diminue fortement avec la température.

On peut maintenant essayer de comparer les différents alcools et les différents alcènes comme agents d'alcoylation :

$$C_6H_5\,OH + R\,OH \rightleftarrows R - C_6H_4 - OH + H_2O$$

- Alcool méthylique $\Delta G°_{298} = -14{,}06$ kcal.mole^{-1} $K_{298} = 2{,}06.10^{10}$
- Alcool éthylique $\Delta G°_{298} = -14{,}52$ kcal.mole^{-1} $K_{298} = 4{,}49.10^{10}$
- Alcool isopropylique $\Delta G°_{298} = -8{,}52$ kcal.mole^{-1} $K_{298} = 1{,}78.10^{6}$
- Alcool tertiobutylique $\Delta G°_{298} = -6{,}42$ kcal.mole^{-1} $K_{298} = 5{,}12.10^{4}$

$$C_6H_5\,OH + R - CH = CH_2 \rightleftarrows R - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - C_6H_4\,OH$$

- Ethylène $\Delta G°_{298} = -14{,}46$ kcal.mole^{-1} $K_{298} = 4{,}05.10^{10}$ atm.$^{-}$
- Propène $\Delta G°_{298} = -11{,}80$ kcal.mole^{-1} $K_{298} = 4{,}53.10^{8}$ atm.$^{-}$
- Isobutène $\Delta G°_{298} = -11{,}14$ kcal.mole^{-1} $K_{298} = 2{,}48.10^{8}$ atm.$^{-}$

L'étude de ces deux groupes de réactions nous montre que le rendement en composé alcoylé à une température donnée, diminue lorsqu'on passe de l'alcool méthylique à l'alcool tertiobutylique et de l'éthylène à l'isobutène, bien que pratiquement ces réactions soient toutes pratiquement totales à la temmérature considérée et dans l'état normal. Cela s'entend bien sûr sans tenir compte des considérations cinétiques.

Enfin, la réaction d'alcoylation des trois méthylphénols ne fait pas apparaître de différence sensible entre les comportements des trois isomères et conduit à des constantes d'équilibre à 298°C de l'ordre de 10^9.

III - 3 - 4 - La stabilité des alcoylphénols et les réactions d'isomérisation.

Nous avons vu, lors de l'étude des réactions en présence de chlorure d'aluminium que dans certaines conditions, les alcoylphénols peuvent subir des réactions d'isomérisation et de dismutation. Le terme final d'une telle réaction est un produit ou un mélange dont la composition est gouvernée par le déterminisme thermodynamique, c'est-à-dire par la stabilité relative des alcoylphénols en présence. Nous allons donc comparer les résultats expérimentaux que nous avons obtenus aux stabilités que l'on peut seulement estimer à partir de la fonction de PLANCK, compte-tenu du fait que nos réactions n'ont pas été effectuées en phase gazeuse dans l'état normal de référence. Nous pensons cependant que la comparaison est possible puisque les substances sont présentes dans le même milieu, à la même température, dans le même état physique et que les concentrations de dichloro-1,2 éthane, de chlorure d'aluminium et de phénols sont les mêmes.

L'application au calcul des constantes d'équilibre des méthodes thermodynamiques examinées précédemment conduit à mettre en évidence l'importance considérable des corrections dues à la position des substituants sur le noyau aromatique. En effet, les mêmes groupes se retrouvant dans les deux membre de l'équation stoechiométrique d'isomérisation, la valeur de ΔG° dépend essentiellement des différences entre les corrections de substitution et les facteurs de symétrie. Ces données calculées par J.L. FRANKLIN pour les hydrocarbures ne sont pas applicables aux phénols et de ce fait il ne nous a pas été possible de calculer les constantes d'équilibre. La technique et les valeurs de R. CIOLA (121) que nous avons aussi employées confirment ce résultat. Il n'y a pas à notre connaissance de méthode simple suffisamment précise pour calculer des constantes d'équilibre d'isomérisation en série phénolique.

Enfin, il faut noter sur le plan expérimental que toutes les réactions que nous avons effectuées à la température ambiante aboutissent à la migration du seul groupe isopropyle.

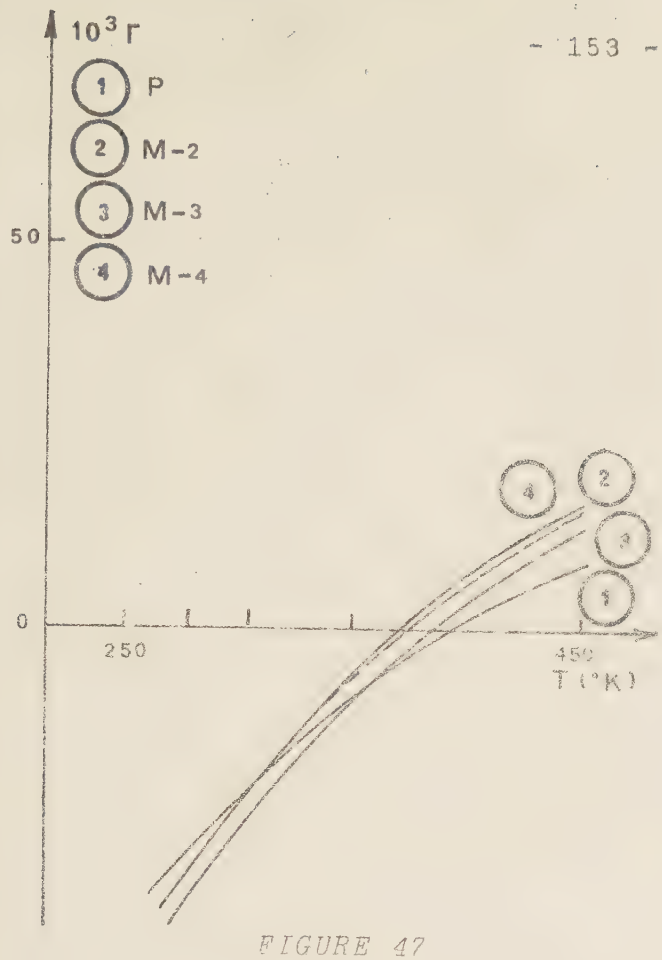


FIGURE 47

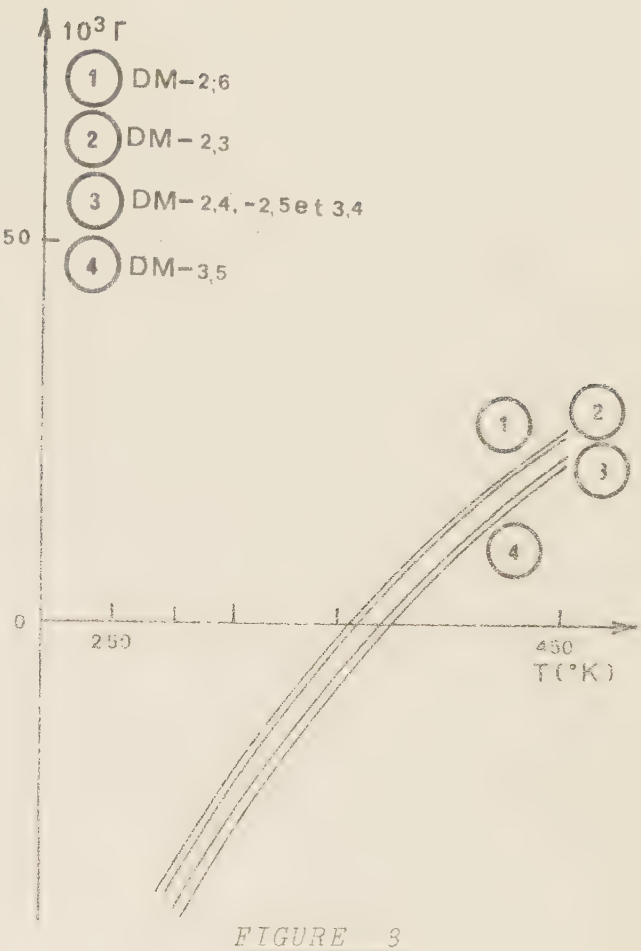


FIGURE 3

Γ = f (T) pour les différentes séries d'isomères

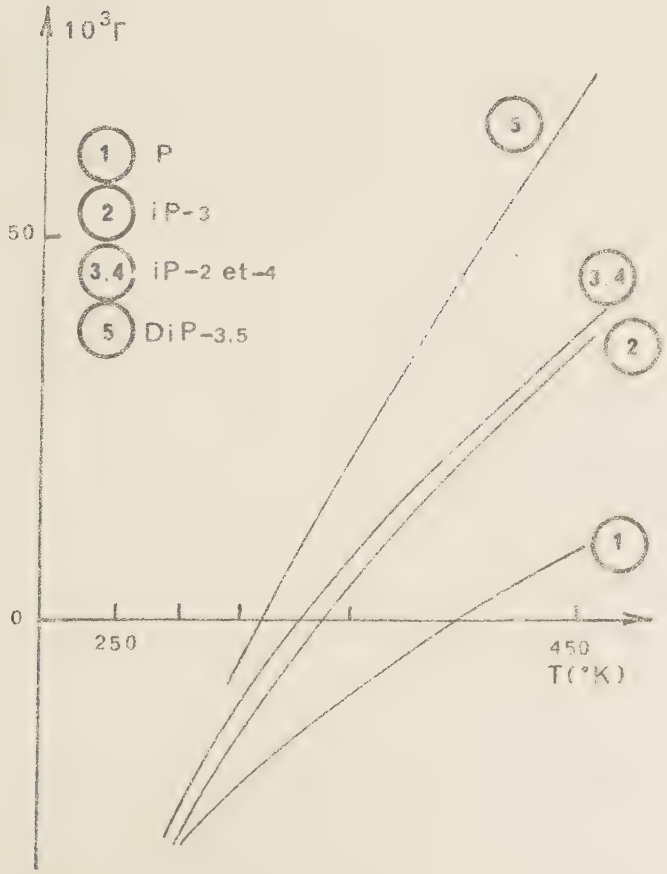
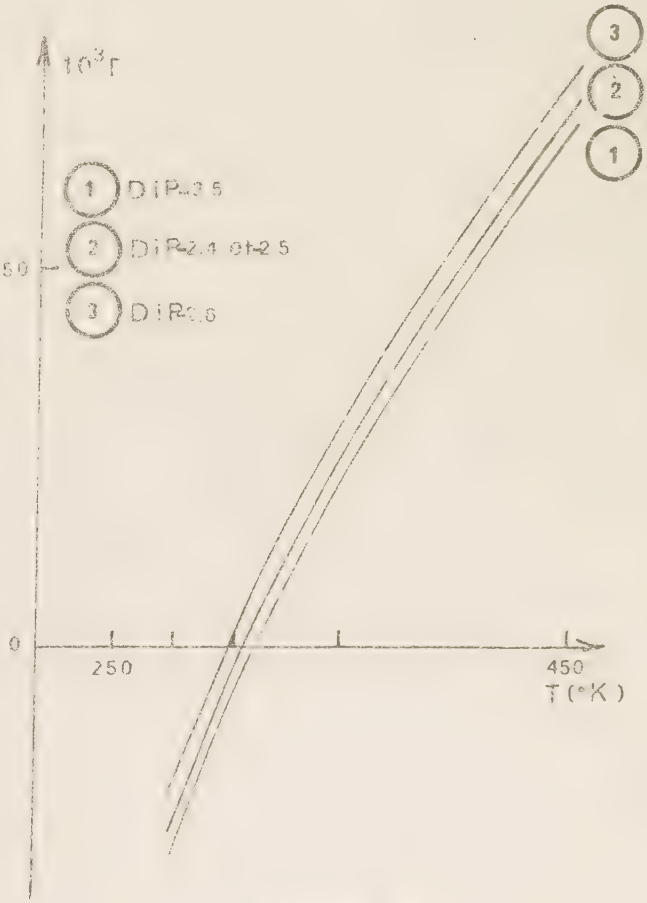


FIGURE 49



Dans ces conditions les groupes méthyle restent fixés au noyau. Par ailleurs nous avons rapporté dans la première partie de notre travail un certain nombre d'expériences concernant l'isomérisation des méthyl et diméthylphénols qui ont été faites sans solvant et qui nécessitent des températures beaucoup plus élevées.

Nous allons envisager successivement chaque série de phénols et comparer les stabilités expérimentales à celles correspondant aux courbes des figures 47 à 53.

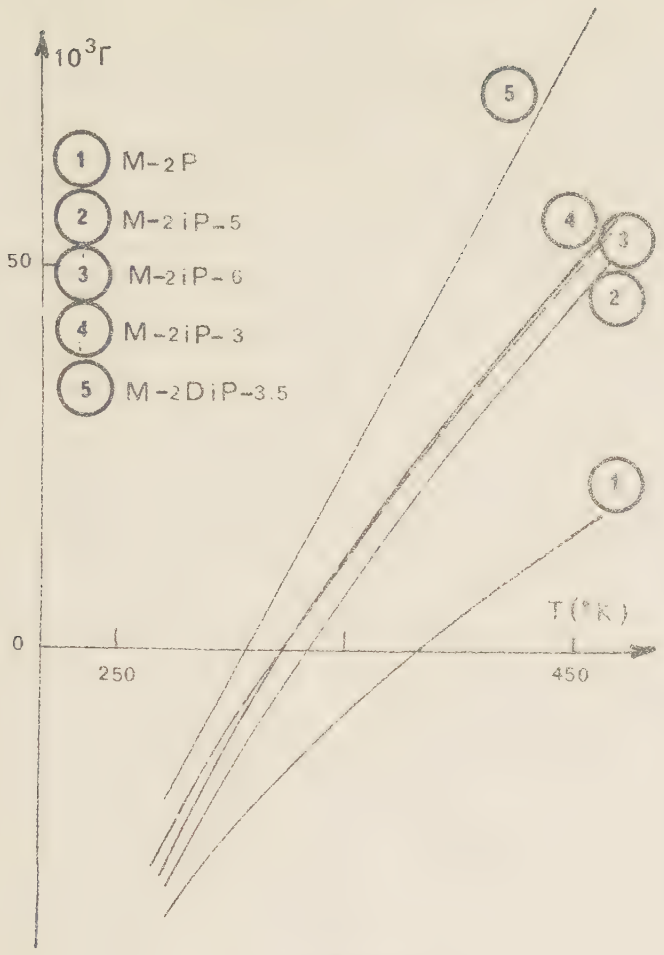
La détermination expérimentale des stabilités relatives ne peut se faire d'une manière quantitative qu'à partir d'études cinétiques des réactions d'isomérisation et de dismutation. Ces études cinétiques ont été faites pour quelques exemples (122) (123) (124) mais toutes n'ont pu être menées à bien du fait, en particulier, des vitesses de transformation très importantes relatives à certains corps particulièrement instables. On peut néanmoins apprécier l'ordre relatif des stabilités des alcoylmonophénols sans les chiffrer à partir des diagrammes réactionnels d'isomérisation de la façon suivante :

- le ou les composés qui sont présents dans le mélange final à l'équilibre thermodynamique sont les composés les plus stables ; le plus stable est celui qui reste en plus grande proportion.

- les composés qui disparaissent le plus vite dans des conditions identiques sont les plus instables.

Les résultats portés dans le tableau XXIV permettent la comparaison entre les ordres de stabilité des différents isomères déterminés à partir d'expériences d'isomérisation d'une part et des courbes donnant la fonction de PLANCK en fonction de la température d'autre part.

L'analyse de ce tableau conduit aux remarques suivantes :



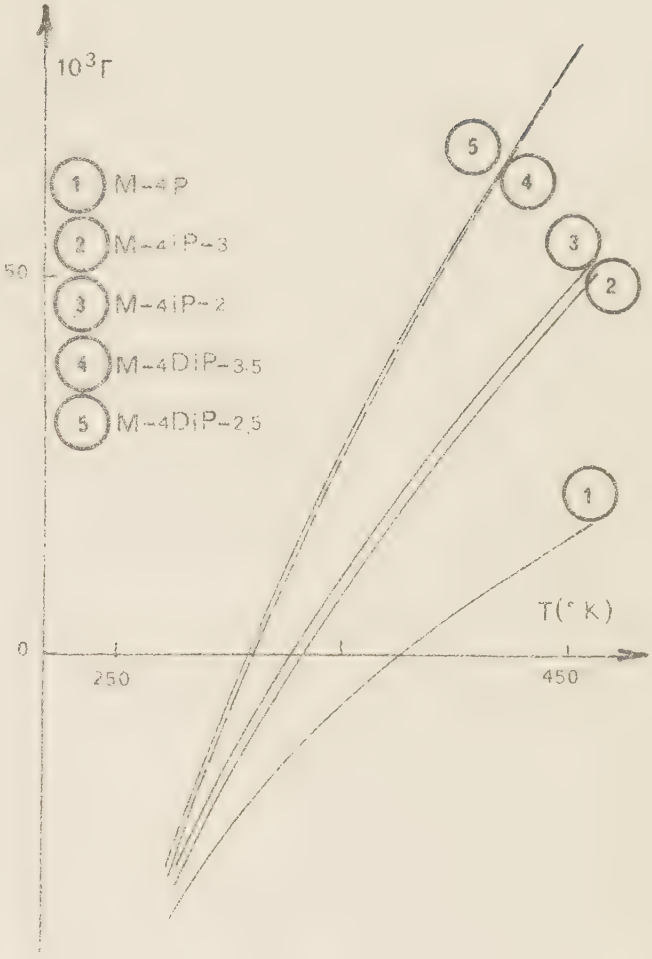
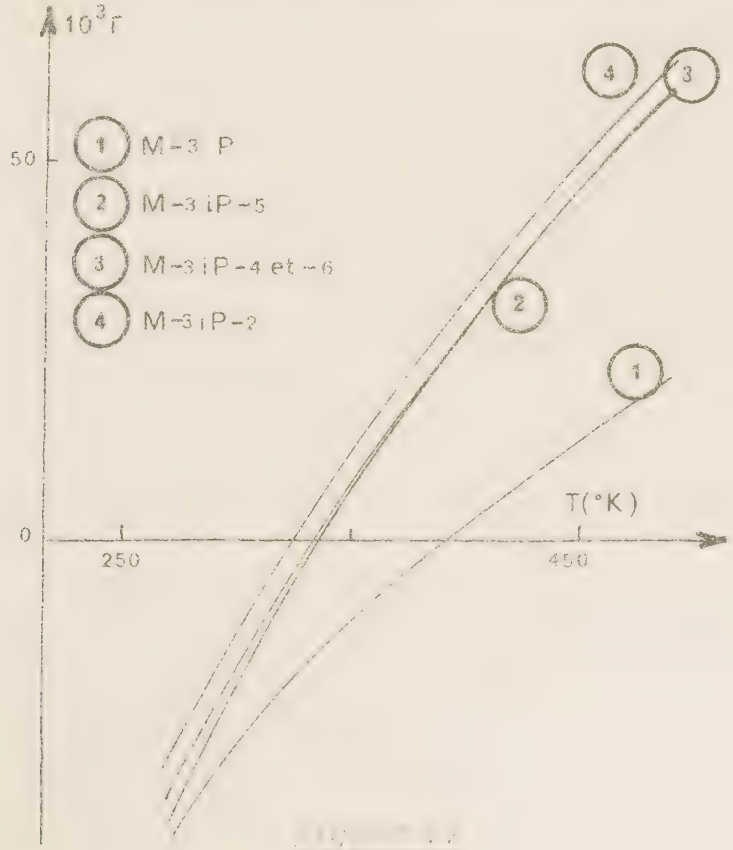


FIGURE 51

FIGURE 52



- Les méthylphénols s'isomérisent bien en un mélange où le méthyl-3 phénol prédomine ; le méthyl-2 phénol nous semble plus instable que ne le prévoit la théorie. Ce résultat est à rapprocher du fait, noté par certains auteurs (26), que le méthyl-2 phénol, dans les conditions adoptées, a une certaine tendance à la polymérisation ce qui peut expliquer son absence du mélange à l'équilibre.

- les diméthylphénols conduisent à l'ordre de stabilité prévue par les courbes de la figure 48. On ne distingue pas cependant les isomères 2,4 , 2,5 et 3,4 disubstitués. Pour les diisopropylphénols, on observe aussi l'ordre de stabilité donné par les courbes de la figure 50. Dans cette série, on ne distingue pas cependant les dérivés 2,4 et 2,5 disubstitués alors que sur le plan expérimental, le diisopropyl-2,5 phénol est beaucoup plus stable que le diisopropyl-2,4 phénol. Là encore ces difficultés semblent dues aux corrections de substitution. On remarque néanmoins que, conformément aux courbes des figures 48 et 50 les diméthyl et diisopropylphénols conduisent tous sélectivement aux isomères disubstitués en 3 et 5 qui sont les composés les plus stables.

En ce qui concerne les méthylisopropylphénols, un certain nombre d'études cinétiques d'isomérisation ont été réalisées. Dans le cas où nous n'avons pas de renseignements sur les stabilités relatives des différents méthylisopropylphénols, nous les avons portés sur le tableau à l'intérieur d'une même parenthèse. Les méthyl-2 isopropylphénols s'isomérisent tous en méthyl-2 isopropyl-5 phénol, les courbes de la figure 51 conduisent bien à cette stabilité relative ; elles indiquent cependant que le méthyl 2-isopropyl-4 phénol devrait être aussi stable que le méthyl-2 isopropyl-5 phénol. Les méthyl-3 isopropylphénols s'isomérisent conformément à l'ordre attendu. Enfin le calcul prévoit que le méthyl-4 isopropyl 3 phénol est plus stable que le méthyl-4 isopropyl 2 phénol contrairement à l'expérience mais il faut noter (125) que ces deux phénols subsistent tous les deux à l'équilibre et que leur concentration dans les mélanges sont très voisines ce qui indique qu'ils ont des stabilités comparables.

PHENOLS	ORDRES DE STABILITE	
	EXPERIMENTAUX	THEORIQUES
Méthyl-X phénols 120°C	3 > 4 > 2	3 > 2 ≳ 4
Diméthyl-X,X' phénols	3,5>3,4>2,4=2,5>2,3>2,6	3,5>3,4=2,4=2,5>2,3>2,6
Isopropyl-X phénols	3 > 4 > 2	3 > 4 = 2
Diisopropyl-X,X' phénols	3,5 > 2,5 > 2,4 > 2,6	3,5 > 2,5 = 2,4 > 2,6
Méthyl-2 isopropyl-X phénols	5 > (3,4,6)	5 = 4 > 6 > 3
Méthyl-3 isopropyl-X phénols	5 > (4,6) > 2	5 > 4 = 6 > 2
Méthyl-4 isopropyl-X phénols	2 > 3	3 > 2
Méthyl-4 diisopropyl-X,X' phénols	3,5 > 2,5	3,5 > 2,5

TABLEAU XXIV

Comparaison des ordres de stabilité théoriques et expérimentaux

III - 3 - 5 - Conclusions.

Cette étude de la stabilité thermodynamique des alcoylphénols nous a montré que la fonction représentative de cette grandeur pouvait être la fonction de PLANCK $\Gamma = \Delta G_f^\circ/T$. L'examen des stabilités des différents alcoylphénols isomères obtenues expérimentalement par des réactions d'isomérisation en présence de chlorure d'aluminium nous a permis de confirmer les résultats obtenus par l'examen de la fonction de PLANCK pour un certain nombre de ces isomères. L'ensemble de ces résultats montre que nous pouvons déterminer, a priori, les produits thermodynamiquement les plus stables dans une série d'isomères. De tels résultats constituent un complément indispensable à l'étude du déterminisme cinétique que nous avons examiné précédemment.

Les méthyl-4 diisopropylphénols qui sont aussi présents à l'équilibre du fait des réactions de dismutations peuvent être isomérisés séparément et conduisent bien à l'ordre de stabilité calculé.

En ce qui concerne les réactions de transalcoylation, elles n'apparaissent comme possible que lorsque, dans la série des isomères monoisopropylés, le composé thermodynamiquement le plus stable, dans le domaine de température dans lequel nous avons travaillé, possède encore une position libre en méta de l'OH phénolique.

Les composés-3,5 diisopropylés sont stables dans les conditions où nous avons opéré mais, mis en présence du phénol ou des méthylphénols correspondants, ils donnent lieu à un équilibre par transalcoylation. En effet, compte tenu de l'enthalpie libre de formation des composés présents, l'enthalpie libre de cette réaction reste voisine de zéro.

CONCLUSION

Au cours de ce travail consacré à l'étude de la réactivité du noyau phénolique, nous avons obtenu les résultats suivants dans le cas des réactions de substitution électrophile conduisant aux alcoylphénols.

L'examen des résultats de la littérature chimique montre que les isomères formés sont en général des phénols alcoylés en ortho et para du groupe hydroxyle. Les isomères métasubstitués, par ailleurs difficile à doser, sont plus rarement signalés. Les travaux que nous avons réalisés et qui concernent essentiellement l'isopropylation du phénol ont mis en évidence l'influence prépondérante des conditions expérimentales sur la nature et les proportions des isomères obtenus. Ainsi, en présence d'un acide protonique comme l'acide phosphorique, à des températures pas trop élevées, ou en présence d'un acide de LEWIS comme le chlorure d'aluminium, à basse température, nous sommes conduit à des ortho et paraisopropylphénols. Dans les deux cas, l'élévation de la température conduit à des proportions importantes de phénols substitués en méta. L'étude des réactions d'isomérisation des isopropylphénols montre que les métaalcoylphénols sont obtenus à partir des autres isomères et qu'ils sont les produits les plus stables. Il apparaît donc que, en général, la production des ortho et paraalcoylphénols obéit à un déterminisme cinétique tandis que celle des métaalcoylphénols est gouvernée par un déterminisme thermodynamique. Dans ces conditions nous avons été conduit à donner un ordre expérimental de réactivité des sommets dans le cas du déterminisme cinétique et un ordre expérimental de stabilité des alcoylphénols dans le cas du déterminisme thermodynamique. Les produits que l'on obtient au cours de réactions obéissant à l'un ou à l'autre des deux déterminismes sont prévus par des règles simples. Pour le phénol, celles-ci sont déduites de l'examen soit de l'ordre de réactivité des sommets soit de l'ordre de stabilité des produits formés ; pour un alcoylphénol, ces règles sont déduites des mêmes considérations faites en même temps sur le phénol et sur l'alcoylbenzène correspondant. L'influence du groupe hydroxyle est généralement prépondérante. Ainsi, à titre d'exemple, l'isopropylation du métacrésol dans des conditions où la réaction obéit à un déter-

minisme thermodynamique conduit exclusivement à un produit substitué en méta de l'hydroxyle et en méta du méthyle, c'est-à-dire au méthyl-3 isopropyl-5 phénol.

Au cours de la deuxième partie, nous avons présenté nos réactions d'alcoylation et d'isomérisation dans le cadre des mécanismes proposés par BERLINER et très récemment par G.A. OLAH. Nous avons montré que pour les condensations effectuées en présence d'acides phosphoriques, l'acide pyrophosphorique constituait une entité active c'est-à-dire une entité nécessaire à la réaction mais n'intervenant pas dans le bilan réactionnel. Dans le cas de l'utilisation du chlorure d'aluminium, l'acide chlorhydrique est aussi une entité active. Enfin, dans ce même cas, l'entité réagissante correspondant au phénol est le dichlorure de phénoxyaluminium et celle correspondant à l'alcool isopropylique est le chlorure d'isopropyle.

Alors que les agents alcoylants habituels donnent des ions carbonium dans les milieux très acides, nous avons montré que les alcoylphénols conduisent dans ces mêmes milieux à des entités protonées en para du groupe hydroxyle lorsque cette position ne comporte pas de groupe alcoyle. Nous n'avons jamais pu mettre en évidence malgré nos efforts, de O-protonation et la comparaison de ces résultats avec ceux de la première partie permet de penser que les phénomènes observés sont le fruit d'un déterminisme thermodynamique. La grande stabilité des ions arénium parahydroxysubstitués, en particulier pour les composés métaalcoylés, est en parfait accord avec les mécanismes proposés pour les isomérisations et avec le fait que les produits thermodynamiquement les plus stables sont les métaalcoylphénols.

Dans une troisième partie, nous avons confronté les résultats expérimentaux avec ceux obtenus à partir de la mécanique ondulatoire et de la thermodynamique. La complexité de l'expression théorique d'une constante de vitesse nous a contraint à utiliser des modèles de l'état de transition. Le modèle classique de WHELAND et celui de la molécule isolée fournissent des diagrammes moléculaires qui s'avèrent qualitativement acceptables pour interpréter nos résultats. De plus, les modèles tenant compte des deux réactifs,

que ce soit le modèle à délocalisation ou le modèle de la molécule perturbée, nous ont permis d'obtenir une excellente corrélation entre la théorie et l'expérience. L'ordre de réactivité des sommets du phénol et des méthylphénols calculé par le modèle à délocalisation et par celui de la molécule perturbée correspond exactement à celui déterminé expérimentalement. Par ailleurs, les énergies de formation calculées par les méthodes semi-empiriques et même empiriques de la mécanique ondulatoire sont en excellent accord avec celles mesurées pour les alcoylphénols et les alcoylbenzènes.

Dans le cas de réactions obéissant à un déterminisme thermodynamique, la comparaison des valeurs de la fonction de PLANCK calculées pour les alcoylphénols conduit à un classement de la stabilité de ces substances tout à fait analogue à celui déterminé expérimentalement. L'ordre des stabilités pour les isomères monoalcoylés est méta >> para > ortho tandis que pour les isomères dialcoylés l'ordre est -3,5 > -3,4 > -2,4 = -2,5 > -2,3 > -2,6.

Enfin, sur le plan pratique, il est possible de connaître à l'avance les difficultés propres à la préparation d'un alcoylphénol déterminé et de choisir les conditions les plus appropriées pour ce faire. Grâce au procédé d'acétylation il est aisé de connaître avec exactitude la composition d'un mélange de phénols uniquement par voie chromatographique. De plus, ce travail donne les modes d'obtention de chacun des isopropylphénols et la caractérisation physicochimique complète de tous les composés de cette série.

ANNEXES

ANNEXE N° A1-1

ETUDE DES TRAVAUX ANTERIEURS CONCERNANT L'ALCOYLATION DU PHENOL ORDINAIRE

- E. A. GOLDSMITH, M.J. SCHLATTER et W.G. TOLAND (126) ont réalisé l'alcoylation thermique du phénol par les oléfines à 320°C environ et sans catalyseurs. Le butène normal, l'isobutène et le cyclohexène donnent 90 % d'orthoalcoylphénols tandis que l'éthylène et le propène conduisent à des éthers phénoliques et à des polyalcoylphénols.

- Plusieurs brevets de la société BAYER (127, 128, 129) revendiquent en présence de catalyseurs tels que l'alumine, ou le mélange silice-alumine-oxydes métalliques, l'alcoylation du phénol ordinaire par les oléfines sous 30 à 200 atmosphères, à 250-350°C, conduisant à des alcoyl-2 et dialcoyl-2,6 phénols. Le propène par exemple, donne au bout de 3 heures :

  21,8 % de phénol
  63,3 % d'orthoisopropylphénol
  12,1 % de diisopropyl-2,6 phénol
  2,5 % de paraisopropylphénol
  0,3 % de triisopropyl-2,4,6 phénol

- SCHULTZE et ses collaborateurs (130, 131) obtiennent sur un mélange silice-alumine, à 150-200°C, sous 88,5 atmosphères une orientation préférentielle en para dans l'alcoylation par l'isobutène qui donne :

  70 % de paratertiobutylphénol
  22 % d'orthotertiobutylphénol
  6 % de ditertiobutylphénol

- PAUSHKIN et ses collaborateurs (132) effectuant la même alcoylation sur aluminosilicate à 130°C obtiennent :

  40 % de paratertiobutylphénol
  23 à 26 % de ditertiobutyl-2,4 phénol
  6 à 7 % de tritertiobutyl-2,4,6 phénol
  1 % d'orthotertiobutylphénol

- STEVENS (133) et OLIN (134) ont montré qu'à 80°C, en présence d'une très faible quantité d'acide sulfurique (5.10^{-4} moles %) le produit principal de l'alcoylation par l'isobutène est le tertiobutylphényléther. Par contre, (135), si l'on utilise 0,1 mole % d'acide sulfurique à 40-45°C, on obtient le tertiobutyl-2 phénol, et avec 5 moles % à 70°C, on obtient presque exclusivement du tertiobutyl-4 phénol. Dans une autre étude, OLIN (136) montre que l'utilisation de l'acide sulfurique déposé sur montmorillonite à 190°C, permet d'alcoyler le phénol par l'isobutène. On obtient au bout de 15 heures, 74 % de tertiobutyl-3 phénol.

- SOMERS et coll. (137) et STILLSON et coll. (138) obtiennent en 7 heures, à 70°C, avec 5 % d'acide sulfurique et 3 moles d'isobutène par mole de phénol, le tritertiobutyl-2,4,6 phénol presque exclusivement.

- M.A. DALIN et coll. (139) obtiennent 80 % de tertiobutyl-4 phénol à partir d'un mélange à 91 % de n-butène, en présence de 1 % d'acide sulfurique concentré à 100°C, dans des conditions équimoléculaires d'alcoylation.

- H. MEYER et K. BERNHAUER (140) obtiennent avec l'acide sulfurique à 70°C et l'alcool isobutylique à 80°C, environ 80 % de tertiobutyl-4 phénol. Dans les mêmes conditions, l'alcool cyclohexylique donne le cyclohexyl-4 phénol, tandis que l'alcool benzylique donne un mélange d'ortho et de parabenzylphénols.

- Les travaux d'IPATIEF (141) montrent qu'en présence d'acide phosphorique à 89 % (30 g/mole de phénol), on obtient à 100°C, avec 1,8 mole d'isobutène par mole de phénol, 40 % de tertiobutyl-4 phénol et 30 % de ditertiobutyl-2,4 phénol.

- Une étude japonaise (142) des réactions propène-phénol, avec un grand nombre de catalyseurs, montre qu'à 120-130°C, en présence d'acide phosphorique à 85 %, on obtient 27,2 % d'orthoisopropylphénol et 21 % de l'isomère parasubstitué. Dans les mêmes conditions, l'acide pyrophosphorique donne 27,5 % d'orthoisopropylphénol et seulement 17,7 % de paraisopropylphénol.

- TAMBOTSEVA et TSUKERVANIK (4) dans une étude de la condensation du phénol avec les alcools en présence d'acide phosphorique ont tiré les conclusions suivantes :

    - Des quantités équimoléculaires de réactifs conduisent à 90 % de dérivés monosubstitués. Les températures minimales de condensation varient avec la classe de l'alcool (70 à 80°C pour les alcools tertiaires, 80 à 100°C pour les alcools secondaires et 100 et 130°C pour les alcools primaires).
    - L'isomère parasubstitué est le produit le plus important.

- J.H. SIMONS et coll (143) utilisent l'acide fluorhydrique pour catalyser la réaction du phénol et du chlorure de tertiobutyle. Ils obtiennent 85 % de tertiobutyl-4 phénol.

- L'acide fluosulfonique (144, 145) (13,1 g/mole) condense l'isobutène et le phénol à la température ordinaire pour donner 84 % de tertiobutyl-4 phénol et 2,5 % de tertiobutyl-2 phénol.

- L'acide perchlorique (146) à 70 % (10 cm^3/mole) donne à 60°C un mélange en parties égales de tertiobutyl-4 phénol et de ditertiobutyl-2,4 phénol.

- SOWA et ses collaborateurs (7, 147, 148, 149, 150) ont proposé l'utilisation du fluorure de bore pour les condensations alcène-phénol et alcool-phénol, ainsi que pour les isomérisations éther alcoylphénylique - alcoylphénol. L'élévation de la température modifie les proportions éthers-phénol (7, 147). A 0°C la condensation propène-phénol conduit à l'éther isopropylphénylique et à une faible quantité d'isopropyl-2 phénol par isomérisation. A 20°C, les principaux produits sont l'isopropyl-2 phénol et l'éther isopropylique du diisopropyl-2,4 phénol. A 40°C, en présence d'un excès de propène, la réaction conduit à 92 % de l'éther isopropylique du triisopropyl-2,4,6 phénol. Quant aux produits de condensation phénols-alcools, ils dépendent de la classe de l'alcool :

alcool	produits obtenus
alcool méthylique 170°C	anisol 58 %
alcool éthylique 170°C	phénétol 17 %
alcool n-propylique 115-160°C	isopropyl-2 phénol 32 % isopropyl-4 phénol 16 % étherisopropylique du diisopropyl-2,4 phénol 13 %
alcool isopropylique 115-160°C	isopropyl-2 phénol 28 % isopropyl-4 phénol 20 % éther isopropylique du diisopropyl-2,4 phénol 11 %

En ce qui concerne le mécanisme de ces réactions, ces auteurs ont mis en évidence à l'aide des alcools n-propylique et isopropylique que la réaction se faisait en 2 étapes : d'une part, la transformation de l'alcool en alcène et d'autre part, la condensation phénol-alcène conduisant à l'éther alcoylphénylique.

- Notons qu'à 80°C et en présence de 5 % du composé BF_3 - $(C_2H_5)_2$ O , TOPCHIEV et coll (151) montrent qu'on peut alcoyler le phénol par l'isobutène pour obtenir la quantité théorique de tertiobutyl-4 phénol.

- Dans une étude déjà citée (142), cinq auteurs japonais ont essayé, pour les condensations propène-phénol, les complexes BF_3 - 2 phénols, BF_3 - 2 phénols, H_3PO_4, BF_3 - $O(C_2H_5)_2$ et ils ont trouvé les conditions optimales,(température comprise entre 25 et 35°C, 35 % en poids de BF_3, taux de transformation de 64% à 78 %) qui fournissent 21,5 % d'isopropyl-2 phénol; 22,9 % d'isopropyl-4 phénol et 13,8 % de diisopropyl-2,6 phénol, la quantité d'éthers étant négligeable.

- N.N. AXE (152) alcoyle le phénol (1 mole) par l'isobutène (1,35 mole) dans le pentane en présence de H_3PO_4 saturé de BF_3 et obtient 80 % de tertiobutyl-4 phénol.

- Le chlorure d'aluminium a été employé (153, 154, 155, 156) dans la réaction isobutène-phénol qui conduit à 95 % de tertiobutyl-4 phénol à 57 - 64°C en présence de 1,25 mole de catalyseur par mole de phénol.

- Avec des quantités catalytiques (0,02 moles %) de chlorure d'aluminium, BULS et MILLER (157) obtiennent essentiellement le tertiobutyl-2 phénol (54 %) et le ditertiobutyl-2,6 phénol (19 %) en 25 minutes, à 154 - 161°C, sous une pression variant de 43 à 17 atmosphères.

- TSUKERVANIK et NAZAROWA (158) ont utilisé les différents alcools à 120 - 140°C pendant 6 heures, en présence du même catalyseur. L'alcool éthylique donne 36 % de diéthylphénols et 24 % d'un mélange d'éthyl-2 et 4 phénol, l'alcool propylique donne 73 % d'un mélange de n-propyl-2 et -4 phénol, l'alcool isopropylique donne 52 % d'un mélange d'isopropyl-2 et 4 phénol et 23 % de l'éther isopropylique du paraisopropylphénol. Enfin, l'alcool isobutylique donne 60 à 75 % de paratertiobutylphénol.

- L'utilisation du chlorure de zinc dans les proportions de 1 mole pour une mole de phénol, permet d'obtenir avec l'alcool isobutylique 70 % de tertiobutyl-4 phénol à 180°C (159, 160, 161, 162).

- Un brevet de la Société B.A.S.F. (163) revendique l'alcoylation d'1 mole de phénol par 1 mole d'isobutène sous 3 atmosphères en présence de 0,75 mole $ZnCl_2$ et 1 mole HCl pour obtenir à 90°C, 97 % de tertiobutyl-4 phénol.

- Deux équipes de chercheurs ont utilisé l'aluminium sous forme de phénate préparé "in situ" comme catalyseur d'orthoalcoylation (10, 11, 164, 165). Le phénate d'aluminium (2 à 3 %) conduit par exemple aux produits suivants dans la réaction alcène-phénol (165) :

	T°C	P atm	alcoyl-2	dialcoyl 2,6
éthylène	320-340	200	32 %	39 %
propène	220	70-10	12,5 %	73 %
n-butène	190-200	45- 5	7 %	73 %
isobutène	100	18- 7	8 %	77 %

Un brevet de la Société BAYER (166) revendique pour la même alcoylation, l'utilisation d'autres métaux (zinc, fer, magnésium) à l'état de phénates.

- Enfin, une étude faite au laboratoire (167, 168) a montré que les phénates d'aluminium et de gallium préparés hors du réacteur sont d'excellents catalyseurs d'alcoylation en ortho, tandis que, dans les mêmes conditions, les phénates alcalins, de magnésium et de titane sont inactifs.

- L'ensemble de ces auteurs ont noté qu'un abaissement de la température favorisait de manière importante la formation d'éthers aux dépens de celle des phénols. L'élévation de température diminue la sélectivité et augmente la proportion de produits alcoylés en para de l'OH phénolique. L'augmentation de la pression favorise la formation de composés dialcoylés en 2 et 6. Le mécanisme proposé fait intervenir un cycle à six chaînons qu'on envisage soit l'alcoylation directe en ortho de l'OH phénolique, soit l'éthérification suivie d'une transposition. A l'appui des mécanismes précités, les auteurs ont remarqué que seuls les phénates doués de propriétés catalytiques donnent à leurs solutions dans le phénol un pH acide, qui proviendrait, selon KOLKA, de la formation du complexe $(C_6H_5O)_4AlH$, acide.

ANNEXE N° A1-2

ETUDE DES TRAVAUX ANTERIEURS CONCERNANT L'ALCOYLATION DES METHYL ET ETHYLPHENOLS

- L'alcoylation thermique conformément au brevet de la REINISCHE KAMPFER FABRIK (169, 170, 171) a permis d'isopropyler le métacrésol à 300-350°C en 20 à 24 h pour obtenir le méthyl-3 isopropyl-6 phénol.

- Un autre brevet (172) de la même société revendique l'alcoylation du paracrésol par le propène à 400°C en présence de catalyseurs tels que l'aluminium, le phosphate d'aluminium, l'hydrosilicate d'aluminium et de magnésium et le chlorure de zinc anhydre, pour obtenir le méthyl-4 isopropyl-3 phénol.

- L'acide sulfurique a permis à STEVENS et BOWMAN (173) d'obtenir, à 50°C, avec l'isobutène et l'orthocrésol :

  35 % d'éther tertiobutylique de l'orthocrésol
  24 % de méthyl-2 tertiobutyl-6 phénol
  12 % de méthyl-2 ditertiobutyl-4,6 phénol.

- Toujours avec l'acide sulfurique, d'autres auteurs (174, 175) ont obtenu à 70-75°C, en présence de 5 % de catalyseur, 33 % de méthyl-2 tertiobutyl-6 phénol et 50 % de méthyl-2 tertiobutyl-4 phénol.

- Par contre, si on diminue la concentration relative d'acide sulfurique (3 % au lieu de 5 %) et la température, il semble que l'on favorise la position ortho puisque G. PARC (176) a obtenu à 50°C :

  6 % de méthyl-2 tertiobutyl-4 phénol
  36 % de méthyl-2 tertiobutyl-6 phénol
  24 % de méthyl-2 ditertiobutyl-4,6 phénol.

A partir du métacrésol, les mêmes conditions conduisent à 73 % de méthyl-3 tertiobutyl-6 phénol.

- Une étude importante de STEVENS (177, 178) montre qu'en général la formation d'éther est défavorisée par rapport à l'alcoylation sur le noyau par l'augmentation de la force et de la quantité du catalyseur acide employé et de la température de réaction. L'alcoylation du paracrésol (44, 179) avec une mole d'isobutène à 81 °C donne 82 % de méthyl-4 tertiobutyl-2 phénol et 9 % de méthyl-4 ditertiobutyl-2,6 phénol tandis qu'avec deux moles d'isobutène, on obtient respectivement 17 % de méthyl-4, tertiobutyl-2 phénol et 83 % de méthyl-4 ditertiobutyl-2,6 phénol.

- Dans une étude (180, 181) de 1934, TCHITCHIBABINE a essayé d'élucider le mécanisme des condensations en présence d'acide sulfurique; pour ce faire, il a séparé les différents acides métacrésolsulfoniques et effectué la condensation de l'alcool isopropylique sur ces entités. L'acide métacrésol orthosulfonique conduit à :

10 % de méthyl-3 isopropyl-2 phénol
13 % de méthyl-3 isopropyl-4 phénol

L'acide métacrésol parasulfonique conduit à :

25 % de méthyl-2 isopropyl-6 phénol
12 % de méthyl-3 isopropyl-4 phénol

L'acide métacrésol disulfonique conduit aux trois isomères alcoylés en position 2, 4 et 6.

L'auteur note que cette étude n'est pas parfaitement significative parce que les acides sulfoniques peuvent s'isomériser pendant la condensation ; de plus, le méthyl-3 isopropyl-2 phénol est le produit principal lorsqu'on utilise l'acide sulfurique de densité 1,93 tandis que c'est le méthyl-3 isopropyl-6 phénol, lorsqu'on utilise le monohydrate ou l'acide fumant.

- En revanche, d'après le brevet de la Société HOWARD SONS et BLAGDEN (182, 183) concernant la même réaction, en présence du même catalyseur, on peut obtenir le méthyl-3 isopropyl-6 phénol à 70 - 80°C et le méthyl-3 isopropyl-4 phénol à 150°C.

- TCHITCHIBABINE a étudié la condensation de l'alcool isopropylique sur le métacrésol en présence d'H_3PO_4. Il est conduit à des quantités égales de méthyl-3 isopropyl-2 phénol et de méthyl-3 isopropyl-6 phénol. L'étude de l'alcoylation des crésols en présence d'acide phosphorique conduit selon le même auteur (184, 185) à d'excellents rendements avec les alcools tertiaires, les hydrocarbures éthyléniques et les halogénures d'alcoyle. Il montre que l'alcoylation fournit principalement des dérivés alcoylés en ortho de l'OH phénolique. C'est ainsi que l'orthocrésol donne le méthyl-2 tertiobutyl-6 phénol, le métacrésol conduit au méthyl-3 tertiobutyl-6 phénol et le paracrésol fournit le méthyl-4 tertiobutyl-6 phénol. Une étude de HART et HAGLUND (186) reprenant les expériences de TCHITCHIBABINE a montré qu'en fait, le produit obtenu en condensant à 60-65°C, l'orthocrésol et l'alcool tertiobutylique était le méthyl-2 tertiobutyl-4 phénol tandis que, dans les mêmes conditions, le métacrésol conduit à 75-80 % de méthyl-3 tertiobutyl-6 phénol et le paracrésol à 73 % de méthyl-4 tertiobutyl-2 phénol.

- GARDNER et ses collaborateurs (187) condensent l'alcool isopropylique et l'orthocrésol en présence d'acide phosphorique "anhydre" et obtiennent probablement le méthyl-2 isopropyl-5 phénol. MITSUI et ses collaborateurs (188) pensent que dans ces conditions, le produit principal est au contraire le méthyl-2 isopropyl-4 phénol.

- ZAVGORODNI et KHARCHENKO (189) ont montré que, en présence d'acide phosphorique et de trifluorure de bore, le propène et l'orthocrésol conduisent à 120°C à 84 % de méthyl-2 isopropyl-4 phénol.

- Comme pour le phénol ordinaire, l'utilisation de métaux comme l'aluminium sous forme de phénate permet l'alcoylation des crésols par les oléfines. C'est ainsi que l'éthylène donne avec le paracrésol le méthyl-4 éthyl-2 phénol et le méthyl-4 diéthyl-2,6 phénol (166). Le propène donne avec le métacrésol 63 % de méthyl-3 isopropyl-6 phénol et 14 % de méthyl-3 diisopropyl-2,6 phénol (165). En utilisant le magnésium, on obtient (166) à partir de l'orthocrésol le méthyl-2 isopropyl-6 phénol.

- L'utilisation des halogénures métalliques a permis d'obtenir des tertiobutyl-crésols. F. BRYNER (190) a obtenu avec l'isobutène en présence de $FeCl_3$,HCl à 90°C, 92 % de méthyl-2 tertiobutyl-4 phénol à partir de l'orthocrésol et 78 % de méthyl-3 tertiobutyl-6 phénol à partir du métacrésol.

- Avec le chlorure de zinc et l'alcool isobutylique, A. BAUR a obtenu (191) le méthyl-2 tertiobutyl-4 phénol.

- Le chlorure d'aluminium a été relativement peu employé, pourtant en quantités relativement faibles (0,5 mole/mole de phénol) il a permis à HUSTON et ses collaborateurs (192) d'obtenir 30 % de méthyl-2 benzyl-4 phénol, 2 % de méthyl-2 benzyl-6 phénol et 20 % de méthyl-2 dibenzyl-4,6 phénol.

- CARPENTER et EASTER (193) obtiennent par condensation du chlorure d'isopropyle et de l'orthocrésol dans le dichloro-1,2 éthane en présence de chlorure d'aluminium à - 15°C, le méthyl-2 isopropyl-5 phénol et un peu de méthyl-2 isopropyl-3 phénol.

  Le même brevet précise que le paracrésol entre - 10°C et 0°C conduit avec le chlorure d'isopropyle au méthyle-4 isopropyl-2 phénol.

- Un brevet de J. Di PIETRO (194) permet d'obtenir à partir de métacrésol, le méthyl-3 isopropyl-4 phénol en condensant l'alcool isopropylique ou un halogénure d'isopropyle au moyen d'une demi-mole de chlorure, de phosphate, de borate d'aluminium ou de zinc.

- Une étude de R. LAMARTINE sur l'alcoylation de l'orthocrésol (195) a montré qu'en présence d'acide phosphorique à 95°C, on obtenait avec l'alcool isopropylique un mélange contenant :

  30 % de méthyl-2 isopropyl-6 phénol
  18 % de méthyl-2 isopropyl-4 phénol
  13 % de méthyl-2 isopropyl-5 phénol
  10 % de méthyl-2 isopropyl-3 phénol

  et des méthyl-2 diisopropyl-4, 6 et-3,5 phénols.

  En présence de chlorure d'aluminium et dans le dichloro-1,2 éthane, l'alcool isopropylique conduit à un mélange contenant essentiellement le méthyl-2 isopropyl-5 phénol et le méthyl-2 diisopropyl-3,5 phénol. l'étude de l'influence de la concentration en chlorure d'aluminium montre que les meilleurs rendements en méthyl-2 isopropyl-5 phénol sont obtenus avec un

rapport de 2,5 moles de $AlCl_3$ par mole d'orthocrésol. Au-delà de ce rapport, le méthyl-2 diisopropyl-3,5 devient important tandis qu'en deçà, le méthyl-2 isopropyl-4 phénol se forme. L'étude de l'influence de la température a montré que, à 25°C, la quantité de méthyl-2 isopropyl-5 phénol est maximale. Une élévation de température augmente la concentration en méthyl-2 diisopropyl-3,5 phénol tandis qu'à basse température, on peut obtenir le méthyl-2 isopropyl-3 phénol.

- Une étude similaire de J. BASSUS (196) sur le paracrésol a conduit aux résultats suivants. L'alcoylation du paracrésol en présence d'acide phosphorique par l'alcool isopropylique à 95°C conduit en deux heures et demie à un mélange contenant :

  48 % de méthyl-4 isopropyl-2 phénol
  12 % de méthyl-4 diisopropyl-2,6 phénol

  L'auteur note que si on prolonge le temps de réaction, le méthyl-4 isopropyl-3 phénol et le méthyl-4 diisopropyl-2,5 phénol apparaissent en plus faible proportion.

  L'étude de la condensation du phénol et de l'alcool isopropylique en présence de chlorure d'aluminium a été faite dans les mêmes conditions que pour l'orthocrésol.

  Cette étude montre que l'on obtient principalement quatre phénols :

  le méthyl-4 isopropyl-2 phénol
  le méthyl-4 isopropyl-3 phénol
  le méthyl-4 diisopropyl-2,5 phénol
  le méthyl-4 diisopropyl-3,5 phénol

  et un peu de méthyl-4 diisopropyl-2,6 phénol.

  L'influence de la concentration du chlorure d'aluminium montre que pour des quantités inférieures ou égales à 1 mole de phénol, la condensation n'a pratiquement pas lieu tandis que le taux de transformation augmente pour des concentrations plus élevées. Les proportions des produits formés varient peu jusqu'à 2,5 moles tandis qu'au-delà, la formation des dérivés diisopropylés et en particulier du méthyl-4 diisopropyl-3,5 phénol devient prépondérante. L'examen de l'influence de la température montre qu'à basse température (10 à 20°C) le produit principal est le méthyl-4 diisopropyl-2,5 phénol tandis que vers 50°C, c'est le méthyl-4 diisopropyl-3,5 phénol.

  Enfin l'étude de l'alcoylation du métacrésol en présence de chlorure d'aluminium (197) a montré que l'on pouvait obtenir sélectivement le méthyl-3 isopropyl-5 phénol.

- L'acide sulfurique (96 - 98 %) a permis à STEVENS (44) d'alcoyler les éthylphénols avec l'isobutène à 70°C dans les mêmes conditions que les crésols (5 % en poids de catalyseur). L'orthoéthylphénol conduit à l'éthyl-2 ditertiobutyl-4,6 phénol avec comme produits intermédiaires les éthyl-2 tertiobutyl-6 et 4 phénols. L'éthyl-3 phénol donne l'éthyl-3 ditertiobutyl-4,6 phénol et l'éthyl-4 phénol fournit l'éthyl-4 ditertiobutyl-2,6 phénol.

- WEINRICH (198) a étudié la même réaction sur le plan industriel et a montré que l'on pouvait utiliser à la place de l'isobutène un mélange de butane-butène provenant des raffineries et contenant seulement 20 % d'isobutène, on peut aussi utiliser l'acide sulfurique fumant et des températures allant jusqu'à 100°C sans changer les produits de la réaction.

- En utilisant le chlorure d'aluminium (2,7 moles) BADDELEY (199) a essayé d'alcoyler l'éthyl-4 phénol par le bromure de méthyle, mais la réaction est complexe et conduit avec un très faible rendement au méthyl-3 éthyl-6 phénol a cause des phénomènes d'isomérisation et de dismutation.

ANNEXE : A1-3

ETUDE DES TRAVAUX ANTERIEURS CONCERNANT L'ALCOYLATION DES ISOPROPYLPHENOLS

- Une étude réalisée au laboratoire a permis à M.F. BERNY (168) d'alcoyler l'isopropyl-2 phénol par l'isobutène sous trois atmosphères et à 80°C en présence de phénate d'aluminium. Le produit obtenu sélectivement est l'isopropyl-2 tertiobutyl-6 phénol.

ANNEXE A1-4

ETUDE DES TRAVAUX ANTERIEURS CONCERNANT L'ALCOYLATION DES TERTIOBUTYLPHENOLS

- R.S. BOWMAN et D.R. STEVENS (200) alcoylent le tertiobutyl-2 phénol par l'isobutène à 70°C en présence d'acide sulfurique. Ils obtiennent ainsi le ditertiobutyl-2,4 phénol.

- P.M. ARNOLD (201) utilisant un catalyseur à base d'aluminium adsorbé sur un gel de silice dans l'hexane, alcoyle l'ortho-tertiobutylphénol (1 mole) par l'isobutène (1 mole) ou une halogénure d'alcoyle (1 mole) pour obtenir le ditertiobutyl-2,4 phénol.

- Un travail réalisé au laboratoire (168) montre qu'en présence de phénate d'aluminium le tertiobutyl-2 phénol peut être aisément alcoylé pour obtenir le ditertiobutyl-2,6 phénol.

- H. HART et G. VAN VOSBURGH (202) ont utilisé le chlorure de tritertiobutyle pour transformer à 50 - 60°C le tertiobutyl-3 phénol en ditertiobutyl-2,5 phénol.

- V.I. ISAGULYANTS et coll. (203) ont montré que le tertiobutyl-4 phénol et l'isobutène conduisent au tritertiobutyl-2,4,6 phénol.

ANNEXE A1-5

ETUDE DES TRAVAUX ANTERIEURS CONCERNANT LES ISOMERISATIONS ET TRANSALCOYLATIONS DES ALCOYLPHENOLS

- Un certain nombre de travaux traitent des réactions de dismutation et d'isomérisation à haute température sans catalyseur ; ce sont des réactions qui se produisent en particulier, dans le cas des méthyl et diméthylphénols au cours de cokéfaction de la houille. KOSAKA (204) et NAKAI (205) obtiennent par pyrolyse de crésols à 700, 900°C, du phénol, du benzène, du toluène et des goudrons et montrent que le métacrésol est le plus stable des trois crésols. Ces travaux, étendus par JONES et NEUWORTH (206) aux cas des diméthyl-2,4 et 3,4 phénols confirment la stabilité du groupe méthyle en méta de l'OH phénolique.

- L'isomérisation des crésols et des xylénols sur un aluminosilicate à 290°C a été étudiée par GIVEN (207) (208) et PIGMAN (209) et coll. Ils ont montré que l'orthocrésol conduisait au métacrésol qui s'isomériserait par la suite en paracrésol. La désactivation du catalyseur par les ions sodium et par les bases organiques montre que la réaction a lieu sur les sites acides de l'aluminosilicate. Dans le cas des xylénols, les vitesses d'isomérisation et de dismutation des diméthyl-2,4 -2,6 et 3,4 phénols sont approximativement égales, tandis que pour les isomères 2,5 et 3,5 dialcoylés, l'isomérisation se fait plus vite que la dismutation. La composition (en pour cent en poids) du mélange à l'équilibre à 340°C est :

diméthyl-2,3 phénol	9
diméthyl-2,4 phénol	30
diméthyl-2,5 phénol	24
diméthyl-2,6 phénol	11
diméthyl-3,4 phénol	12
diméthyl-3,5 phénol	14

- VOROZHTSOV (210, 211, 212) a étudié le transfert de groupe méthyle des xylénols sur le benzène dans le but d'obtenir des crésols et du phénol.

- KOCHLOEFL et ses collaborateurs (213) ont utilisé comme catalyseur une combinaison de fluoborate et d'oxyde d'aluminium pour étudier comment variait l'équilibre entre les crésols avec la température, dans le domaine 380°C - 500°C. A 400°C, le mélange à l'équilibre contient :

méthyl-2 phénol	31 %
méthyl-3 phénol	27 %
méthyl-4 phénol	22 %

L'abaissement de la température favorise la proportion d'isomère orthosubstitué.

- L'isomérisation des éthylphénols requiert des catalyseurs moins acides tels que le fluorure d'aluminium et les fluosilicates d'aluminium (214) (215).

- OLIN (136) a proposé l'utilisation à 180°C de terres acides activées par l'acide sulfurique pour isomériser les isopropyl et tertiobutyl-4 phénols.

  L'isopropyl-4 phénol → 60 % d'isopropyl-3 phénol
  Le tertiobutyl-4 phénol → 76,9 % de tertiobutyl-3 phéno

  On peut aussi utiliser à 160° une terre activée à l'acide phosphorique pour isomériser le tertiobutyl -4 phénol et obtenir 49,4 % de l'isomère métasubstitué.

- D'autres auteurs (216, 217) ont proposé l'aluminosilicate à 200°C pour isomériser les tertiobutylphénols, mais il semble dans ce cas, qu'il se produise une double réaction d'alcoylation désalcoylation par l'intermédiaire d'un alcène.

- HART (218) a utilisé l'acide phosphorique à 98 % pour isomériser le tertiobutyl-2 phénol en tertiobutyl-4 phénol. Le même acide, à 85 %, ne permet pas l'isomérisation. Dans la même étude, cet auteur montre que quelques gouttes d'acide sulfurique concentré en quelques minutes à chaud suffisent pour réaliser l'isomérisation ci-dessus.

- Plus récemment, trois auteurs américains (219) avec un catalyseur du type zéolithe , ont isomérisé les tertiobutylphénols et montré que l'isomérisation a lieu dans ce cas par un mécanisme de transalcoylation.

  A 200°C, l'équilibre comprend :

Phénol	23 %		
Monotertiobutylphénols	54 %	ortho	1 %
		méta	72 %
		para	28 %
Ditertiobutylphénols	23 %	2,6	2 %
		2,5	10 %
		2,4	5 %
		3,5	83 %

  A 100°C, l'orthotertiobutylphénol donne 53 % de monotertiobutylphénol contenant presque exclusivement du tertiobutyl-4 phénol et 23 % de ditertiobutyl-2,4 phénol. Il en est de même pour les autres tertiobutylphénols et cette étude montre que s'il n'y a pas de transalcoylation, les produits obtenus sont substitués en 4 et 2,4 alors que si elle a lieu, les produits principaux sont substitués en 3 et 3,5.

- WILLEMSE et ses collaborateurs (220) ont mis en évidence très récemment la possibilité d'utiliser le ditertiobutyl-2,6 méthyl-4 phénol pour effectuer une réaction de transalcoylation sur le paracrésol en présence d'acide paratoluène sulfonique à 80°C. Dans le cas où le phénol accepteur possède des positions 3, 4 et 5 libres, l'isomérisation ortho-para disparaît.

Quelques travaux relatent des phénomènes d'isomérisation en présence de chlorure d'aluminium.

- BADDELEY (36) étudie l'interconversion des méta et paracrésols. Le paracrésol donne avec $AlCl_3$ un composé stable du type $CH_3 - C_6H_4 - OAlCl_2$ qui, à 135°C, en présence d'un excès de $AlCl_3$ s'isomérise et fournit, après hydrolyse, 61 % de métacrésol et 39 % de paracrésol. Dans ces conditions l'orthocrésol ne s'isomérise pas alors que les diméthylphénols ayant un groupe méthyle en ortho de l'OH phénolique s'isomérisent finalement en diméthyl-3,5 phénol. A partir de 170°C les crésols subissent un réarrangement intermoléculaire qui conduit au phénol et au diméthyl-3,5 phénol. Cette réaction prédomine d'ailleurs dans le cas des éthylphénols à 100°C et fournit le diéthyl-3,5 phénol.

  L'étude entreprise par MEISSNER et FRENCH (221) montre que les trois crésols s'isomérisent reversiblement pour donner un équilibre contenant :

orthocrésol	18,5 %
métacrésol	59,7 %
paracrésol	21,8 %

  La différence entre ces résultats et ceux obtenus par BADDELEY s'explique par le manque de précision dans l'analyse des produits formés. De plus, ces études montrent que les réactions d'isomérisation sont du premier ordre par rapport au crésol qui disparaît.

- Dans une étude faite sur les phénols bromés et méthylés, FURY et PEARSON (25, 26) ont montré l'importance de l'acide chlorhydrique dans les réarrangements. D'une étude sur le méta et paracrésol, les diméthyl-2,4 -3,4 et -3,5 phénols, les triméthyl-2,4,5, -3, 4, 5 et -2,4,6 phénols, ils ont conclu qu'en présence de $AlCl_3$, HCl, les produits thermodynamiquement favorisés n'ont pas de groupe méthyle en para de l'hydroxyle. Ces auteurs ont montré que l'isomérisation a lieu par protonation (formation d'un complexe σ), la protonation était plus importante en para (80 %) qu'en méta (20 %) le détachement du groupe méthyle en para et son réarrangement en composé métasubstitué sont favorisés. La bromation du phénol ordinaire montre que la réaction a lieu en ortho et para et que c'est une isomérisation consécutive qui permet la formation du composé métasubstitué. Enfin, l'équilibre entre les méta et paracrésols contenant 80 % de métacrésol est différent de celui obtenu par BADDELEY et par MEISSNER et FRENCH, les auteurs attribuent ce fait à la présence de l'acide chlorhydrique et pensent qu'il existe plusieurs équilibres différents suivant la force et la concentration de l'acide.

- Signalons pour les isomérisations en présence de chlorure d'aluminium les travaux de HAY (222) qui isomérise l'orthophénylphénol en métaphénylphénol à 100°C en présence de quantité d'$AlCl_3$ supérieure à l'équimolécularité.

  L'isomérisation des méthyl isopropylphénols a été étudiée au laboratoire. R. LAMARTINE (223) a montré que les méthyl-2 isopropylphénols s'isomérisaient en méthyl-2 isopropyl-5 phénol qui lui-même se dismute en méthyl-2 phénol et méthyl-2 diisopropyl-3,5 phénol. L'étude cinétique (123) de la réaction de dismutation montre que

cette réaction est équilibrée et peut être considérée comme une réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 2. R. PERRIN (197) a montré que les méthyl-3 isopropylphénols s'isomérisaient en méthyl-3 isopropyl-5 phénol ; il n'y a pas de réaction de dismutation dans ce cas.

Enfin, l'isomérisation des méthyl-4 isopropylphénols a été étudiée par J. BASSUS et R. PERRIN (125) qui ont montré que les 2 méthyl-4 isopropylphénols conduisaient à un mélange contenant :

méthyl-4 phénol	29 %
méthyl-4 isopropyl-2 phénol	22,5 %
méthyl-4 isopropyl-3 phénol	20 %
méthyl-4 diisopropyl-3,5 phénol	18 %
méthyl-4 diisopropyl-2,5 phénol	10 %

Cela montre que les deux méthyl-4 isopropylphénols s'isomérisent l'un en l'autre et se dismutent. Par ailleurs, les deux méthyl-4 diisopropylphénols s'isomérisent de manière reversible.

Enfin, WILLELMSE et coll. (224) ont montré que la transtertiobutylation pourrait avoir lieu en présence de phénate d'aluminium à 120 - 170°C.

Les tertiobutyl-2, ditertiobutyl-2,6 et ditertiobutyl-2,6 méthyl-4 phénols ont permis aux auteurs d'alcoyler le phénol, les crésols, les parahalogénophénols ainsi que les para éthyl, isopropyl et tertiobutylphénols. Le phénate d'aluminium oriente la trantertiobutylation en ortho de l'OH phénolique. Lorsque les positions 3,4,5 sont libres, on observe une faible isomérisation en para.

ANNEXE A2

CONDITIONS EXPERIMENTALES DES REACTIONS D'ALCOYLATION EFFECTUEES

LES REACTEURS.

Les réacteurs que nous avons utilisés sont au nombre de quatre :

- Le premier réacteur, A, présenté sur la figure 54 ne nécessite que de petites quantités de substances, peut être amené rapidement à la température désirée et permet une agitation mécanique particulièrement efficace à travers le réfrigérant.

- Le réacteur B, figure 55, permet d'opérer avec des quantités de matière plus importantes en utilisant des réacteurs de 0,5 , 1,2 ou 6 litres. Le dispositif de prélèvement permet d'obtenir des échantillons correspondant à différents degrés d'avancement de la réaction sans modifier les concentrations.

- Le réacteur C, présenté sur la figure 56, permet d'ajouter un gaz au milieu réactionnel (à la pression atmosphérique). Le contrôle du débit est réalisé à l'aide d'un débitmètre "MANOSTAT" (2) et la quantité de gaz introduite est donnée par un compteur type LUGAR (3). Un manomètre à mercure avec pastille de verre fritté (4) permet l'échappement du gaz en cas de surpression.

- Enfin, pour les expériences nécessitant des températures supérieures à 80°C et la connaissance de l'évolution du milieu réactionnel, nous avons utilisé un réacteur de type D possédant les mêmes caractéristiques que le réacteur C, mais placé dans un chauffe-réacteur. Le thermomètre à contact dont le réservoir plonge dans le milieu réactionnel commande, par l'intermédiaire d'un relais et d'un autotransformateur, le chauffe-réacteur.

LES REACTIONS.

Les réactions de condensation en présence d'acides phosphoriques ont été réalisées en ajoutant de l'anhydride phosphorique à l'acide orthophosphorique puis le phénol. Le réacteur est porté à la température désirée puis est ajouté soit l'alcool goutte à goutte, soit le gaz à l'aide d'un tube adducteur. A la fin de la réaction, le mélange est décanté ; la couche organique est lavée à l'eau carbonatée et analysée.

Dans le cas de réactions effectuées en présence de chlorure d'aluminium, celui-ci est placé en fine poudre dans le réacteur contenant le dichloro-1,2 éthane. Le phénol introduit lentement sous agitation donne lieu à un dégagement d'acide chlorhydrique. L'alcool, l'halogénure ou l'alcène est alors introduit. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est hydrolysé sur de la glace. Après décantation, la couche organique est lavée à l'eau carbonatée. Après élimination du dichloro-1,2 éthane par distillation, le mélange réactionnel est analysé.

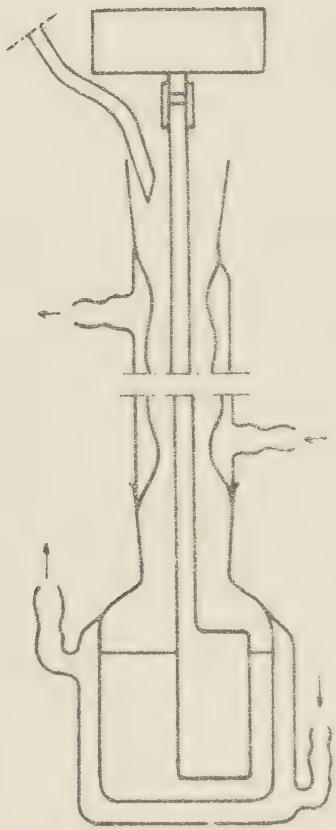


Figure 54 : Réacteur A

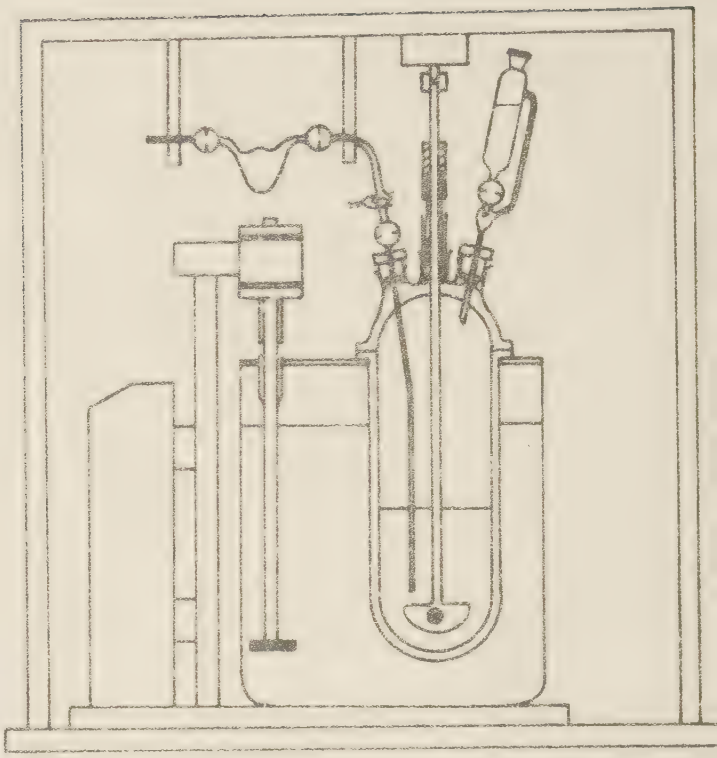


Figure 55 : Réacteur B .

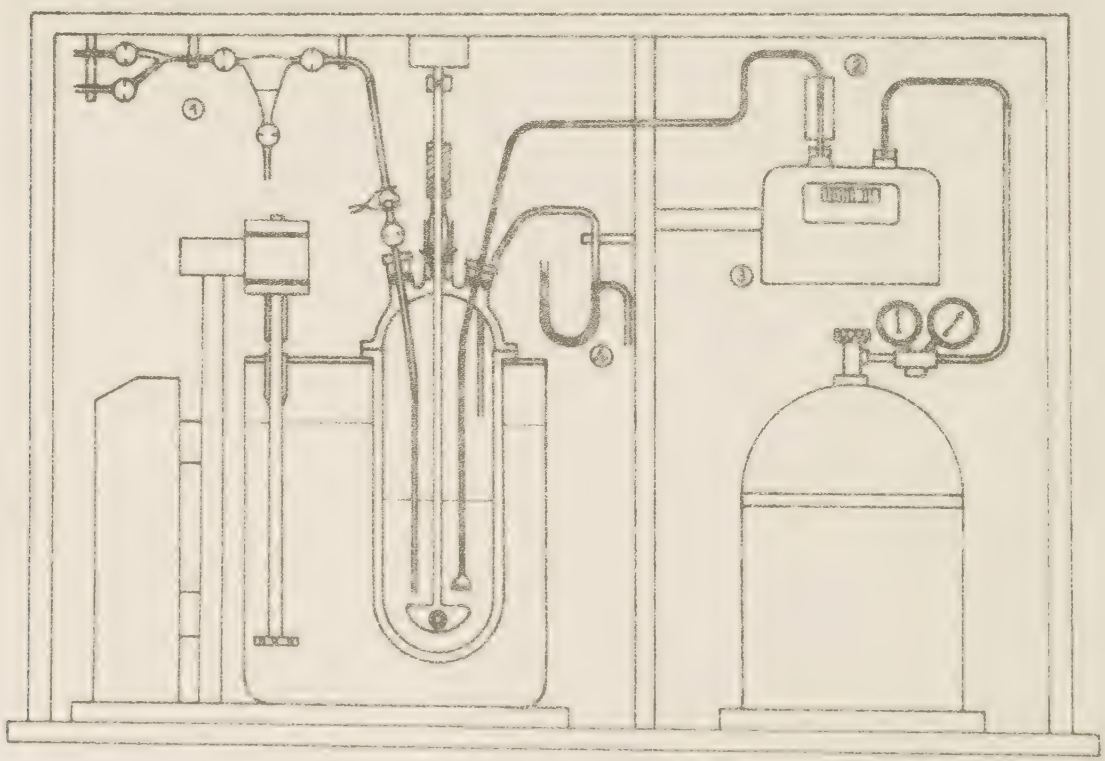


Figure 56 : Réacteur C

ANALYSE DES MELANGES REACTIONNELS.

Les mélanges réactionnels obtenus ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide des phases stationnaires suivantes :

- phase polaire : succinate de diéthylèneglycol
- phase non polaire : silicone SE 30

Ces phases stationnaires ont été utilisées à 180°C (*) ; elles nous ont permis de séparer tous les phénols présents dans nos mélanges à l'exception des composés suivants :

- Isopropyl-3 et isopropyl-4 phénols
- Méthyl-2 isopropyl-4 et méthyl-2 isopropyl-5 phénols
- Méthyl-3 isopropyl-2 et méthyl-3 isopropyl-6 phénols
- Tertiobutyl-3 et tertiobutyl-4 phénols

Le dosage chromatographique de ces couples de composés est habituellement réalisé par spectrophotométrie infrarouge. Des phases stationnaires ont été proposées pour séparer des substances du même type tels que les méta et paracrésols, mais la température limite supérieure d'utilisation de ces phases, environ 150°C rend difficile leur utilisation pour les substances indiquées dont les points d'ébullition sont trop élevés. Nous avons donc mis au point une méthode de dosage chromatographique de ces substances à partir de leurs acétates (225). Il est remarquable de constater que dans les mêmes conditions expérimentales, les acétates des méta et paraisopropylphénols par exemple sont séparés alors que les phénols eux-mêmes ne le nont pas. La méthode est facile à mettre en oeuvre et très précise. Les acétates sont préparés par chauffage à reflux pendant deux heures de 5 cm^3 de phénol et 10 cm^3 d'anhydride acétique ; après lavage à l'eau et décantation, les phénols acétylés sont recueillis et séchés.

Les deux analyses chromatographiques, avant et après acétylation, nous ont permis de nous affranchir du dosage par spectrophotométrie infrarouge qui est moins précis et inopérant dans le cas de traces. Ainsi, nous pouvons donner la composition complète de nos mélanges même lorsque l'un des composés est présent en faible quantité.

Les tableaux suivants rassemblent les conditions opératoires propres aux réactions effectuées.

(*) appareil INTERSMAT I.G.C. 12 M à double colonne, équipé d'un détecteur à catharomètre

Réaction	Quantité de Phénol (mole)	Catalyseur	Concentration du Catalyseur	Quantité de Catalyseur	Température (°C)	Temps (heures)
1	1	Acides phosphoriques	Variable	208 g	90	3
2	1	"	0,44	"	Variable	3
3	1	"	0,33	"	90	3
4	1	"	0,44	"		3
5	1	"	0,33	"	60	3
6	1	"	0,33	"	150	3
7	1	"	0,33	"	130	3
8	1	Acide pyrophosphorique	Pur	"	180	Variable
9	1	Acide pyrophosphorique	Pur	"	180	3
10	1	Acides phosphoriques	0,33	"	70	/
11	1	"	"	"	80	/
12	1	"	"	"	60	/
13	1	"	"	1 g	60	/
14	1	"	"	1 g	80	/
15	1	"	"	208 g	90	3
16	1	$AlCl_3$	Pur	2,3 moles	35	Variable
17	1	$AlCl_3$	Pur	1,5 moles	35	Variable
18	1	$AlCl_3$	Pur	1,5 moles	Variable	1,5
19	1	BF_3	Pur	3,5 g	13	/
20	1	BF_3	Pur	3,5 g	- 4	/
21	1	BF_3 H_3PO_4	Pur 0,34	7 g. 10 g.	30	/

Annexe A2-1 : [illegible]

Réaction	Agent alcoylant	Quantité d'agent alcoylant	Rapport Phénol/ agent alcoylant	Solvant	Réaction
1	Alcool isopropylique	1 mole	1	/	A
2	"	1 mole	1	/	A
3	"	1 mole	1	/	B
4	"	3 moles	3	/	B
5	Alcool tertiobutylique	1 mole	1	/	A
6	Alcool éthylique	1 mole	1	/	A
7	Alcool méthylique	1 mole	1	/	A
8	"	1 mole	1	/	A
9	Alcool éthylique	1 mole	1	/	A
10	Isobutène	1 mole	1	/	A
11	"	1 mole	1	/	C
12	"	1 mole	1	200 cm^3 cyclohexane	C
13	"			/	C
14	"			/	C
15	Chlorure d'isopropyle	1 mole	1	/	A
16	Alcool isopropylique	1 mole	1	Dichloro-1,2 éthane (400g)	B
17	Chlorure d'isopropyle	1 mole	1	"	B
18	"	1 mole	1	"	B
19	Propène (Pression atm)	1 mole	1	Benzène 40 g	C
20	"	1 mole	1	"	C
21	"	3 moles	1/3	"	C

Annexe A2-1 (suite) : L'alcoylation du phénol

Réaction	Quantité de Phénol (mole)	Catalyseur	Concentration du Catalyseur	Quantité de Catalyseur	Température (°C)	Temps (heures)
1	Me-2 Phénol 1 mole	Acides phosphoriques	0,33	208 g	90	Variable
2	Me-3 Phénol 1 mole	"	0,33	208 g	90	Variable
3	Me-4 Phénol 1 mole	"	0,33	208 g	90	Variable
4	Me-2 Phénol 1 mole	"	0,33	208 g	80	Variable
5	Me-3 Phénol 1 mole	"	0,33	208 g	80	Variable
6	Me-4 Phénol 1 mole	"	0,33	208 g	80	Variable
7	Me-4 Phénol 1 mole	"	0,33	208 g	120	Variable
8	Me-3 Phénol 1 Mole	"	0,33	208 g	150	Variable

Annexe A2-2 : Alcoylation des méthylphénols

Réaction	Agent alcoylant	Quantité d'agent alcoylant	Rapport Phénol/ agent alcoylant	Solvant	Réacteur
1	Alcool isopropylique	1 mole	1	/	B
2	"	1 mole	1	/	B
3	"	1 mole	1	/	B
4	Propène	Variable	Variable	/	C
5	"	"	"	/	C
6	"	"	"	/	C
7	"	/	/	/	D
8	"	Variable	Variable	/	D

Annexe A2-2 (suite) : Alcolyation des méthylphénols

Réaction	Quantité de Phénol (mole)	Catalyseur	Concentration du Catalyseur	Quantité de Catalyseur	Température (°C)	Temps (heures)
1	Orthoisopropylphénol (1)	Acides phosphoriques	0,34	147 g	90	5
2	"	"	0,30	147 g	160	1 h 30
3	Paraisopropylphénol (1)	"	0,34	208 g	90	3
4	Orthoisopropylphénol (1)	$AlCl_3$	Pur	1,2 moles	20	2
5	"	"	"	1,2 moles	0	1 h 30
6	"	"	"	1,2 moles	- 10	3
7	Paraisopropylphénol (1)	"	"	1,2 moles	20	Variable
8	Orthoisopropylphénol (1)	BF_3	"	7 g	12	Variable

Annexe A2-3 : Alcoylation des isopropylphénols

Réaction	Agent alcoylant	Quantité d'agent alcoylant	Rapport Phénol/ agent alcoylant	Solvant	Réacteur
1	Alcool isopropylique	1 mole	1	/	A
2	"	1 mole	1	/	A
3	"	1 mole	1	/	B
4	Chlorure d'isopropyle	1 mole	1	Dichloro-1,2 éthane 544 g	B
5	"	1 mole	1	Dichloro-1,2 éthane 400 g	B
6	"	1 mole	1	Dichloro-1,2 éthane 544 g	B
7	"	1 mole	1	Dichloro-1,2 éthane 544 g	B
8	Propène	Variable	Variable	/	C

Réaction	Quantité de Phénol (mole)	Catalyseur	Concentration du Catalyseur	Quantité de Catalyseur	Température (°C)	Temps (heures)
1	Isopropyl-2 Phénol(1)	Acides phosphoriques	/	204 g	90	1 h 30
2	"	"	/	204 g	150	1 h 30
3	"	"	0,364	204 g	160	3 h
4	"	"	Variable	204 g	200	1 h
5	"	"		204 g	160	3 h
6	Me-3iP-4(1)	"	0,33	204 g	120	6 h
7	Me-3iP-2(1)	"	0,33	204 g	120 150	Variable
8	"	"	"	"	"	"
9	Isopropyl-2 Phénol (1)	$AlCl_3$	Pur	1,5 moles	25	Variable
10	Isopropyl-3 phénol(1)	"	"	1,5 moles	25	Variable
11	Isopropyl-4 phénol(1)	"	"	1,5 moles	25	Variable
12	Diisopropyl -2,6 phénol(1)	"	"	1,5 moles	25	Variable
13	Diisopropyl -2,5 phénol(1)	"	"	1,5 moles	25	Variable
14	Diisopropyl -2,4 phénol	"	"	1,5 moles	25	Variable
15	Diisopropyl -3,5 phénol	"	"	1,5 moles	25	Variable
16	Triisopropyl -2,4,6 phénol	"	"	1,5 moles	25	Variable

Annexe IV-4 : Les réactions d'isomérisation

Réaction	Agent alcoylant	Quantité d'agent alcoylant	Rapport Phénol/ agent alcoylant	Solvant	Réacteur
1	/	/	/	/	A
2	/	/	/	/	A
3	/	/	/	/	A
4	/	/	/	/	A
5	/	/	/	/	A
6	/	/	/	/	A
7	/	/	/	/	A
8	/	/	/	/	A
9	/	/	/	Dichloro-1,2 éthane (500g)	B
10	/	/	/	Dichloro-1,2 éthane (500g)	B
11	/	/	/	Dichloro-1,2 éthane (500g)	B
12	/	/	/	Dichloro-1,2 éthane (500g)	B
13	/	/	/	Dichloro-1,2 éthane (500g)	B
14	/	/	/	Dichloro-1,2 éthane (500g)	B
15	/	/	/	Dichloro-1,2 éthane (500g)	B
16	/	/	/	/	A

Annexe A2-4 (suite): Les réactions d'isomérisation

Réaction	Quantité de Phénol (mole)	Catalyseur	Concentration du Catalyseur	Quantité de Catalyseur	Température (°C)	Temps (heures)
1	Phénol (1)	Acides phosphoriques	0,33	208 g	90	4
2	Phénol (1)	$AlCl_3$	Pur	1,5moles	45	1 h 30
3	Isopropyl-2 phénol (1)	BF_3	Pur	7 g	12	/
4	Isopropyl -4 phénol (1)	Acides phosphoriques	0,34	208 g	95	2
5	Diisopropyl -2,4 ou-2,6 (1)	$AlCl_3$	Pur	1,5 moles	25	0,5
6	Isopropyl-2 phénol (1)	$AlCl_3$	Pur	1,2 moles	0	1 h 30
7	Diisopropyl -2,4 ou-2,5 (1)	$AlCl_3$	Pur	1,5 moles	25	7
8	Phénol (1)	$AlCl_3$	Pur	3,5 moles	50	≈ 2
9	Phénol (1)	Acides phosphoriques BF_3	0,34 Pur	10 g. ≈ 7 g.	30	/

Annexe A2-5 : L'obtention des isopropylphénols

Réaction	Agent alcoylant	Quantité d'agent alcoylant	Rapport Phénol/ agent alcoylant	Solvant	Réacteur
1	Alcool isopropylique	1 mole	1	/	A
2	"	1 mole	1	Dichloro-1,2 éthane (400g)	B
3	Propène (pression atmos.)	1 mole	0,8	/	E
4	Alcool isopropylique	1 mole	1	/	A
5	/	/	/	Dichloro-1,2 éthane (400g)	B
6	Chlorure d'isopropyle	1 mole	1	Dichloro-1,2 éthane (400g)	B
7	/	/	/	Dichloro-1,2 éthane (400g)	B
8	Alcool isopropylique	2 moles	0,5	Dichloro-1,2 éthane (400g)	B
9	Propène (pression atmosphérique)	3	0,33	Benzène (400g)	C

Annexe A2-5 (suite) : L'obtention des isopropylphénols

ANNEXE A2-6

A2 - 6 - REACTIONS EN PRESENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM.

La réaction (1) p. 97 du phénol avec le chlorure d'isopropyle en présence de quantités variables de chlorure d'aluminium ont été effectuées à 25°C pendant une durée de 3 heures. Le phénol (1 mole) en solution dans le dichloro-1,2 éthane (200 g) est ajouté à la suspension de chlorure d'aluminium dans le même solvant (200 g). Lorsque tout est dissous, on ajoute le chlorure d'isopropyle (1 mole). Après hydrolyse sur la glace du mélange réactionnel, celui-ci est analysé.

La réaction (2) du phénol avec l'alcool isopropylique est effectuée dans les mêmes conditions.

La réaction (3) de préparation de $C_6H_5OAlCl_2$ a été faite à l'aide d'un appareil classique en verre. Le phénol (1 mole) en solution dans le dichloro-1,2 éthane (238 g) est ajouté lentement, pour éviter tout échauffement, à une suspension de chlorure d'aluminium (1 mole) dans le même solvant (200 g). L'acide chlorhydrique qui s'échappe du vase réactionnel est recueilli dans de l'eau, puis dosé. Lorsque l'addition du phénol est terminée, parfois quelque temps après, tout le chlorure d'aluminium est dissous ; après purge de l'ensemble avec de l'azote, le dosage de l'acide chlorhydrique libéré pendant la réaction, indique que 0,21 mole d'acide s'est dégagée au lieu d'une mole prévue.

La contre-expérience réalisée en hydrolysant une partie aliquote de la solution montre qu'il se forme une quantité d'acide chlorhydrique égale à 2,5 moles, donc supérieure aux 2 moles prévues par la décomposition de $C_6H_5OAlCl_2$.

Le contenu de la solution est évaporé sous basse pression pour éliminer l'acide chlorhydrique et le solvant. Le milieu devient visqueux puis cristallise ; les dernières traces de solvant sont éliminées après broyage par léger chauffage sous pression réduite.

L'analyse des cristaux obtenus après recristallisation dans le sulfure de carbone fourni les résultats suivants :

chlore : dosage de l'acide chlorhydrique libéré par hydrolyse

tr. 37,4 % calc. 38,2 %

aluminium : dosage par l'EDTA

tr. 13,9 % calc. 14.12 %

groupe phénoxy : dosage par spectrophotométrie à 270 n (226)

tr. 47,5 % calc. 48,0 %

La réaction de l'alcool isopropylique avec le chlorure d'aluminium est effectuée dans les mêmes conditions. Il se produit en fin de réaction un léger dépôt pulvérulent indiquant une certaine insolubilité du produit dans le solvant.

Les réactions (5) (6) (7) et (8) entre entités réagissantes ont été effectuées dans un réacteur de type B plongé dans une cuve thermorégularisée à 25°C, pendant une durée de trois heures. L'acide chlorhydrique ajouté au milieu dans les réactions (7) et (8) est préparé par action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium. Il faut noter que pour les réactions (7) et (8), la redissolution du composé $C_6H_5OAlCl_2$ est en général assez lente.

ANNEXE A2-7

PROTONATION DES ALCOYLPHENOLS EN MILIEU FORTEMENT ACIDE

Les acides fluorosulfonique et trifluorométhane sulfonique qui constituent les deux premiers milieux acides utilisés ont été purifiés par double distillation en atmosphère sèche dans une boîte à gants. Le troisième milieu a été préparé en dissolvant à la température ordinaire SbF_5 dans $HFSO_3$ et le mélange obtenu est lui-même dissous dans SO_2 liquide à - 60°C. Les acides sont conservés dans des flacons de verre munis de bouchons de téflon. Ce détail a son importance puisque l'on constate que les bouchons livrés par certains fournisseurs sont détruits à plus ou moins brève échéance et constituent des impuretés organiques qui sont préjudiciables aux expériences réalisées.

Les solutions de phénol dans les milieux acides ont été réalisées avec un dispositif permettant l'agitation des solutions grâce à un agitateur magnétique, la thermorégularisation à - 60°C de la cellule de mélange ; maintien de l'ensemble en atmosphère sèche, est réalisé en plaçant tout le matériel nécessaire à la préparation des milieux acides dans une boîte à gants.

La circulation fermée d'alcool méthylique est réalisée par un groupe WAB à partir d'une réserve refroidie par de l'azote liquide.

Un centimètre cube d'acide est préalablement refroidi et agité dans la cellule thermorégularisée contenant ou non SO_2. On dissout alors la quantité de phénol cristallisé correspondant à la concentration désirée. Les phénols liquides à la température ordinaire ont été portés à -30°C et cristallisés. Les solutions sont ensuite transférées dans le tube R.M.N. contenant un étalon "externe" (capillaire rempli de T.M.S.) et bouché par un capuchon en téflon. Les tubes R.M.N. sont conservés dans un vase DEWAR contenant de l'alcool à - 60°C.

Les phénols utilisés sont soit des produits commerciaux que nous avons purifiés au laboratoire (méthyl et tertiobutylphénols) soit des produits que nous avons préparés et purifiés (isopropylphénols)(251). Tous ces phénols de pureté supérieure à 99,5 % ont été utilisés après distillation sous pression réduite afin d'éliminer les dernières traces d'eau.

Les spectres de RMN ont été enregistrés à 60 MHz sur des appareils VARIAN A 60 munis d'un dispositif permettant d'opérer à différentes températures.

Les spectres d'absorption ultraviolette ont été enregistrés sur un appareil UNICAM SP 800 B (cuves de silice de 10 mm d'épaisseur bouchées).

ANNEXE A-3

LES CALCULS DE MECANIQUE ONDULATOIRE

Les calculs de mécanique ondulatoire ont été effectués sur l'ordinateur IBM 360-75 du Centre Interrégional de Calcul Electronique d'Orsay.

A - 3 - 1) La méthode de HÜCKEL a été utilisée avec les paramètres suivants qui sont les valeurs usuelles données par STREITWIESER (228).

$$\alpha_O = \alpha_C + 2\,\beta_{C-C}$$
$$\beta_{C-O} = \beta_{C-C}$$
$$\alpha_{CH_3} = \alpha_C + 2\,\beta_{C-C}$$
$$\beta_{CH_3} = 0{,}7\,\beta_{C-C}$$

La méthode de HÜCKEL complétée par la technique ω (HMOω) a été utilisée avec les mêmes paramètres, ω ayant la valeur 1,40.

A - 3 - 2) L'approximation de PARRISER, PARR et POPLE (P.P.P.) a été réalisée avec les géométries suivantes :

C_{ar} - C_{ar}	1,397	Å
C_{ar} - O	1,36	Å
C - H	1,08	Å
C - CH_3	1,51	Å
O - H	1,08	Å
C - H_3	0,45	Å

$\widehat{C - O - H} = 104°30'$

Les groupes méthyle ont été traités selon le modèle tenant compte de l'hyperconjugaison de LINDER et MARTENSON (229). A l'exception des groupes CH_3, les distances ont été prises dans les tables internationales de cristallographie (230).

Potentiels d'ionisation :

α_C = 11,16 eV
α_O = 34,16 eV
α_{H_3} = 9,5 eV

Intégrales d'échanges : β_{C-O} = - 2,641 eV
β_{C-C} = - 2,271 eV
β_{C-H_3} = - 3,00 eV
β_{C-CH_3} = - 1,22 eV

Ces intégrales β_{pq} ont été calculées par la méthode due à LEROY.

Intégrales de répulsion monocentriques :

γ_{C-C} = 11,13 eV
γ_{C-O} = 18,60 eV
γ_{C-H_3} = 9,5 eV

A - 3 - 3) Les calculs effectués dans l'approximation CNDO ont été effectués à l'aide de la méthode CNDO/2 proposée par POPLE et SEGAL. La méthode est entièrement paramétrisée par les auteurs et nous avons utilisé les géométries suivantes :

$C_{ar} - C_{ar}$ = 1,397 Å
$C_{ar} - O$ = 1,350 Å
$O - H$ = 1,08 Å
$C - H$ = 1,08 Å
$C_{ar} - C_{al}$ = 1,530 Å
$C_{al} - C_{al} - C_{al}$ = 109°28'
$C_{ar} - O - H$ = 104°30'

Dans le cas des méthylphénols, le groupe méthyle a été traité comme ayant un hydrogène dans le plan du cycle et les deux autres symétriques par rapport à ce cycle. Pour les méthyl-2 et -3 phénols, l'hydrogène dans le plan du cycle est situé le plus loin possible de l'hydroxyle phénolique.

Dans le cas des isopropylphénols, l'hydrogène porté par le carbone secondaire est dans le plan du cycle et les deux groupes méthyle sont symétriques par rapport à ce plan. L'hydrogène porté par le carbone secondaire est situé le plus loin possible de l'hydroxyle phénolique dans le cas des composés substitués en 2 et 3.

A - 3 - 4) Les modèles de l'état de transition ont été traités selon la méthode de HÜCKEL avec les paramètres déjà précisés et nous avons introduit dans le cas du modèle à délocalisation, une intégrale d'échange entre le réactif et le sommet attaqué β_{C-R}. La valeur que nous avons prise est β_{C-R} = 0,4 qui a déjà été utilisée par CHALVET et coll (109).

ANNEXE A4

SEPARATION, PURIFICATION, CARACTERISATION ET ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES ISOPROPYLPHENOLS

A - 4 - 1) Introduction.

Dans la première partie, nous avons décrit les réactions qui nous ont permis de préparer les isopropylphénols suivants :

isopropyl-2 phénol
isopropyl-3 phénol
isopropyl-4 phénol
diisopropyl-2,6 phénol
diisopropyl-2,5 phénol
diisopropyl-2,4 phénol
diisopropyl-3,5 phénol
triisopropyl-2,4,6 phénol

Ces composés dont la plupart sont peu connus et en tout cas mal caractérisés, ont fait l'objet d'une étude détaillée que nous relatons ci-dessous.

A - 4 - 2) Séparation, purification, caractérisation.

Nous avons vu dans la première partie de notre travail que la séparation des isopropylphénols à partir des mélanges réactionnels pouvait se faire dans la plupart des cas par distillation fractionnée. Comme le montre le tableau XXV seuls les isopropyl-3 et -4 phénols sont inséparables par cette technique. Nous avons donc mis au point un procédé chimique de fractionnement (231, 232) basé sur la séparation des acides sulfoniques correspondant à ces substances. De plus, il est possible d'utiliser le procédé d'acétylation déjà décrit. Le mélange des isopropyl-3 et -4 phénols est acétylé dans les conditions données dans l'annexe 2. Les acétates correspondants sont séparés par distillation fractionnée puis les phénols sont régénérés par saponification avec de la potasse éthanolique. De plus, les procédés particuliers décrits en première partie permettent de produire sélectivement ces deux composés ce qui élimine les problèmes de séparation.

Nous avons purifié les isopropylphénols ainsi obtenus en utilisant, conformément aux études faites au laboratoire, deux critères de pureté qui résident dans l'augmentation du point de fusion et la diminution de la conductivité spécifique (233). Nous avons recherché pour chaque phénol les techniques de purification permettant d'obtenir des échantillons de haute pureté dont nous avions besoin pour l'étude physicochimique. Dans la plupart des cas nous avons mis en oeuvre la technique de la zone fondue qui est particulièrement adaptée à la purification ultime de ces composés.

	Analyse Elémentaire		Masse Moléculaire		Température de fusion		Spectre infrarouge	
	Calc %	tr %	Calc (g)	tr. (g)	litt.	F. (°C)	litt. cm^{-1} (247, 248)	cm^{-1}
ISOPROPYL-2 PHENOL	$C_9H_{12}O$		136,19	136 ± 4	15-16	16,85	750-755	750
	C 79,42	C 79,97			(236)			
	H 8,77	H 9,06			(237)			
		C 79,74			(238)			
		H 8,91						
ISOPROPYL-3 PHENOL		C 79,84		162 ± 4	26	25,7	690-700	700
		H 8,70			(239)		775-790	786
		C 79,91					850-865	850
		H 8,87					900-935	930
ISOPROPYL-4 PHENOL		C 79,14		162 ± 4		63,05		
		H 8,66			58-59 (240)		510-840	830
		C 79,31			59-60 (241)		1170-1178	1175
		H 8,58			61		1220-1240	1220
		C 79,24			(242)			
		H 8,69			(243)			
DIISOPROPYL-2,6 PHENOL	$C_{12}H_{18}O$		178,28	178 ± 4	19 (11) 18	19,6	740-760	745
	C 80,89	C 81,00					770-790	790
	H 10,19	H 10,47			(165)		820-845	822
DIISOPROPYL-2,5 PHENOL		C 81,35		178 ± 8	95,5	29,05	860-870	862
		H 10,16			(244)			
DIISOPROPYL-2,4 PHENOL		C 80,83		184 ± 8	23	21,6	760-780	765
		H 10,15			(245)		805-830	815
DIISOPROPYL-3,5 PHENOL		C 80,80		178 ± 4	52	53,1	690-700	705
		H 9,67			(246)		850-865	860
								915
TRIISOPROPYL-2,4,6 PHENOL	$C_{15}H_{24}O$		220,34			19,1 (I)	750-770	762
	C 81,81	C 82,87		215 ± 8		28,7 (II)	850-880	875
	H 10,91	H 10,80					1150-1165	1150

TABLEAU XXV

Caractérisation des isopropylphénols

- Les diisopropyl-2,4 et -2,6 phénols ainsi que le trisopropyl-2,4,6 phénol ont été purifiés par double distillation fractionnée. Cette méthode de purification est suffisante pour ces trois composés. Signalons que la technique de la zone fondue à basse température (234) nous a permis d'obtenir avec le diisopropyl-2,6 phénol des échantillons monocristallins.

- L'isopropyl-2 phénol obtenu déjà très pur par distillation fractionnée a été soumis à la cristallisation fractionnée en atmosphère sèche (235).

- L'isopropyl-3 phénol et le diisopropyl-2,5 phénol ont été purifiés par cristallisation fractionnée sans agitation. La vitesse de cristallisation de ces deux composés étant très lente, l'agitation empêche la formation de gros cristaux et rend de ce fait la filtration inopérante. Des échantillons déjà très purs de ces deux substances ont été soumis ensuite à la technique de la zone fondue.

- L'isopropyl-4 phénol et le diisopropyl-3,5 phénol dont les points de fusion sont élevés ont été purifiés par recristallisation dans l'éther de pétrole (40 - 65°C) et les dernières traces d'impuretés ont été éliminées par la technique de la zone fondue.

Les produits obtenus ont été caractérisés par analyse élémentaire, par détermination de leur masse moléculaire, par leur spectre infrarouge, par leurs dérivés cristallisés et par leur point de fusion.

Les masses moléculaires ont été déterminées par cryométrie ; les composés ne portant pas de substituants isopropyles en ortho conduisent à des valeurs supérieures à celles calculées, ce qui est dû aux phénomènes d'association. Nous avons par ailleurs fait un certain nombre de dérivés cristallisés et nous avons comparé leur point de fusion à ceux qu'il est possible de trouver dans la littérature.

	F (°C)	Littérature
acide isopropyl-2 phénoxyacétique	132-133	131,4-132,4 (12
acide isopropyl-3 phénoxyacétique	63- 64	
acide isopropyl-4 phénoxyacétique	84- 85	
acide diisopropyl-2,6 phénoxyacétique	30- 31	
acide diisopropyl-3,5 phénoxyacétique	74,5-75,5	
phényluréthane de l'isopropyl-3 phénol	110,5	110,5 (249)
benzoate de l'isopropyl-4 phénol	72- 73	71(250,251

A - 4 - 3) Etude physicochimique.

A - 4 - 3) 1 - Propriétés thermodynamiques.

Toutes les propriétés thermodynamiques sont données dans le tableau XXVI ainsi que quelques propriétés caractéristiques telles que la densité et la tension superficielle.

	ISOPROPYL-2 PHENOL	ISOPROPYL-3 PHENOL	ISOPROPYL-4 PHENOL
Température de cristallisation (°C)	16,85 ± 0,05	27,70 ± 0,05	63,05 ± 0,05
Abaissement cryométrique (1mole % d'impureté) (°C)	0,56 ± 0,02	0,72 ± 0,02	0,69 ± 0,02
Enthalpie de fusion ($kcal.mole^{-1}$)	3,1 ± 0,2	2,5 ± 0,2	3,3 ± 0,2
Température normale d'ébullition (°C)	215,5 ± 0,5	223,5 ± 0,5	223,0 ± 0,5
Constantes de l'équation d'antoine $LogP=A-\frac{B}{t+C}$ .A.	7,385	8,063	7,984
.B.	1861,5	2174,0	2140,0
C.	197,8	196,58	196,63
Constante ébulliométrique (degré.g.mole^{-1})	5200 ± 50	4880 ± 50	6820 ± 50
Enthalpie de vaporisation à t_{eb}. ($kcal.mole^{-1}$)	12,3 ± 0,5	13,5 ± 0,5	13,5 ± 0,5
Enthalpie de combustion normale	1200,5 ± 3	1193,0 ± 3	1191,1 ± 3
Enthalpie de formation normale ($kcal.mole^{-1}$ état gazeux)	- 38,5	- 43,5	- 44,0
Densité du liquide	d_4^{25}=0,9908	d_4^{25}=0,9844	d_4^{65}=0,9556
Coeff. de température	-0,00084	-0,00076	-0,00081
Tension superficielle ($dyne.cm^{-1}$)	γ^{30} = 33,0	γ^{30} = 31,7	γ^{70} = 30,4
Coeff. de viscosité (centipoise)	η^{30} = 7,2	η^{30} = 17,7	η^{70} = 3,9
Parachor	330	330	335

	DIISOPROPYL -2,6 PHENOL	DIISOPROPYL -2,5 PHENOL	DIISOPROPYL -2,4 PHENOL	DIISOPROPYL -3,5 PHENOL	TRIISOPROPYL-2,4,6 - PHENOL
Température de cristallisation (°C)	19,60 ± 0,05	29,05 ± 0,05	21,6 ± 0,05	53,10 ± 0,05	28,7 (I) 19,1 (II)
Abaissement cryométrique (1mole % d'impureté) (°C)	0,53 ± 0,02			0,71 ± 0,02	
Enthalpie de fusion ($kcal.mole^{-1}$)	3,5 ± 0,2			2,9 ± 0,2	
Température normale d'ébullition (°C)	236,5 ± 0,5	249,0 ± 0,5	238,5 ± 0,5	257,5 ± 0,5	255 ± 0,5
Constantes de l'équation d'antoine $LogP=A-\frac{B}{t+C}$ .A. .B. .C.	7;907 2156 194,1	7,867 2195 191,7	8,008 2314 193,7	8,341 2440 190,0	6,980 1821 190,5
Constante ébulliométrique($degré.g.mole^{-1}$)	6820 ± 50	7000 ± 50	6120 ± 50	7070 ± 50	1050 ± 50
Enthalpie de vaporisation à t_{eb}. ($kcal.mole^{-1}$)	13,5 ± 0,5	13,8 ± 0,5	15,1	14,1 ± 0,5	12,0 ± 0,5
Enthalpie de combustion normale	1664 ± 4	1665 ± 4	1668 ± 4	1663 ± 4	2137 ± 5
Enthalpie de formation normale ($kcal.mole^{-1}$, état gazeux)	- 38,5	- 57,5	- 54,5	- 56,5	- 69,5
Densité du liquide	$d_4^{20}=0,9544$	$d_4^{50}=0,9311$	$d_4^{50}=0,9251$	$d_4^{60}=0,9216$	$d_4^{50}=0,9026$
Coeff.de température	0,00083	0,00077	0,00081	0,00078	0,00082
Tension superficielle ($dyne.cm^{-1}$)	$\gamma^{30} = 32,15$			$\gamma^{60} = 28,6$	
Coeff. de viscosité (centipoise)	$\eta^{30} = 4,33$			$\eta^{60} = 13,91$	
Parachor	445			448	

Les valeurs obtenues pour la température de cristallisation, la température d'ébullition et le coefficient de viscosité nous permettent de distinguer parmi les différents isomères ceux qui sont orthosubstitués, donc peu associés par rapport aux autres. Ce tableau confirme les difficultés de séparation par distillation des isomères méta et parasubstitués.

Les valeurs obtenues pour l'enthalpie de combustion nous ont permis de calculer les valeurs des enthalpies de formation à l'état gazeux à partir des éléments pris à l'état atomique (252) et nous avons comparé dans le tableau XXVII ces valeurs aux énergies de formation des molécules obtenues par les calculs théoriques. Nous avons aussi porté dans le tableau XXVII les valeurs que nous avons calculées pour les alcoylbenzènes en regard de celles déterminées expérimentalement et rapportées par COX (253). La figure 57 donnant les valeurs calculées en fonction des valeurs expérimentales montre qu'il y a proportionnalité entre ces valeurs et que les alcoylphénols et les alcoylbenzènes se répartissent sur deux droites distinctes et parallèles.

Le fait que les alcoylphénols et les alcoylbenzènes se répartissent sur deux droites parallèles montre que pour les alcoylphénols le calcul C.N.D.O. donne une valeur trop élevée de 360 kcal/mole. L'origine de cette différence est à rechercher dans la paramétrisation concernant le groupe OH et peut être aussi dans le choix de la distance C-O. En effet, cette distance n'a pas été déterminée par minimisation de l'énergie mais à partir de travaux cristallographiques.

	ENTHALPIES DE FORMATION	
	Déterminées expérimentalement	Calculées CNDO
Phénol	1424,96	1511,29
Méthylphénol	1708,51	1711,62
Diméthylphénol	1992,34	1912,11
Isopropylphénol	2268,0	2112,23
Diisopropylphénol	3116,0	2713,03
Benzène	1318,69	1085,66
Méthylbenzène	1601,11	
Ethylbenzène	1881,38	1486,40
Isopropylbenzène	1162,34	1686,60
Tertiobutylbenzène	2443,80	1886,31

TABLEAU XXVII

Comparaison des enthalpies de formation des molécules à l'état gazeux à partir des éléments à l'état atomique

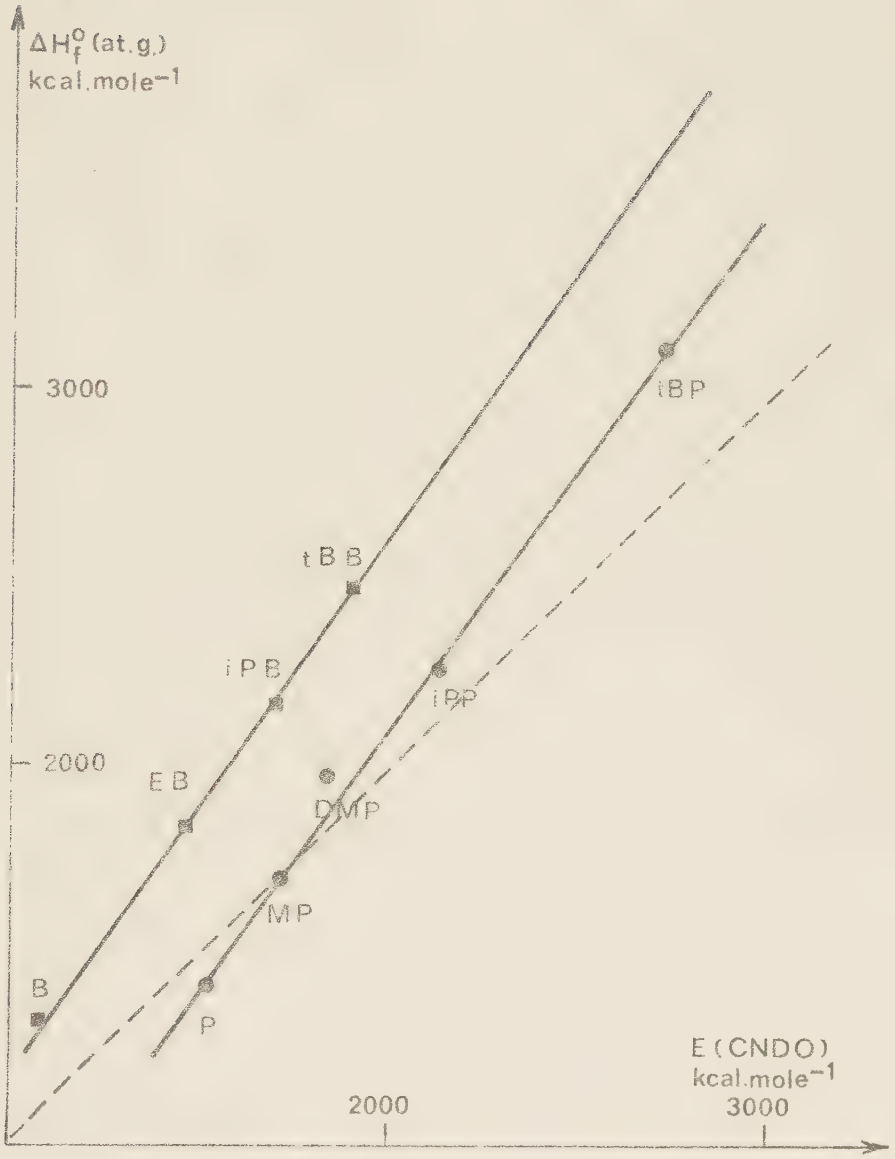


FIGURE 57

Comparaison des enthalpies de formation

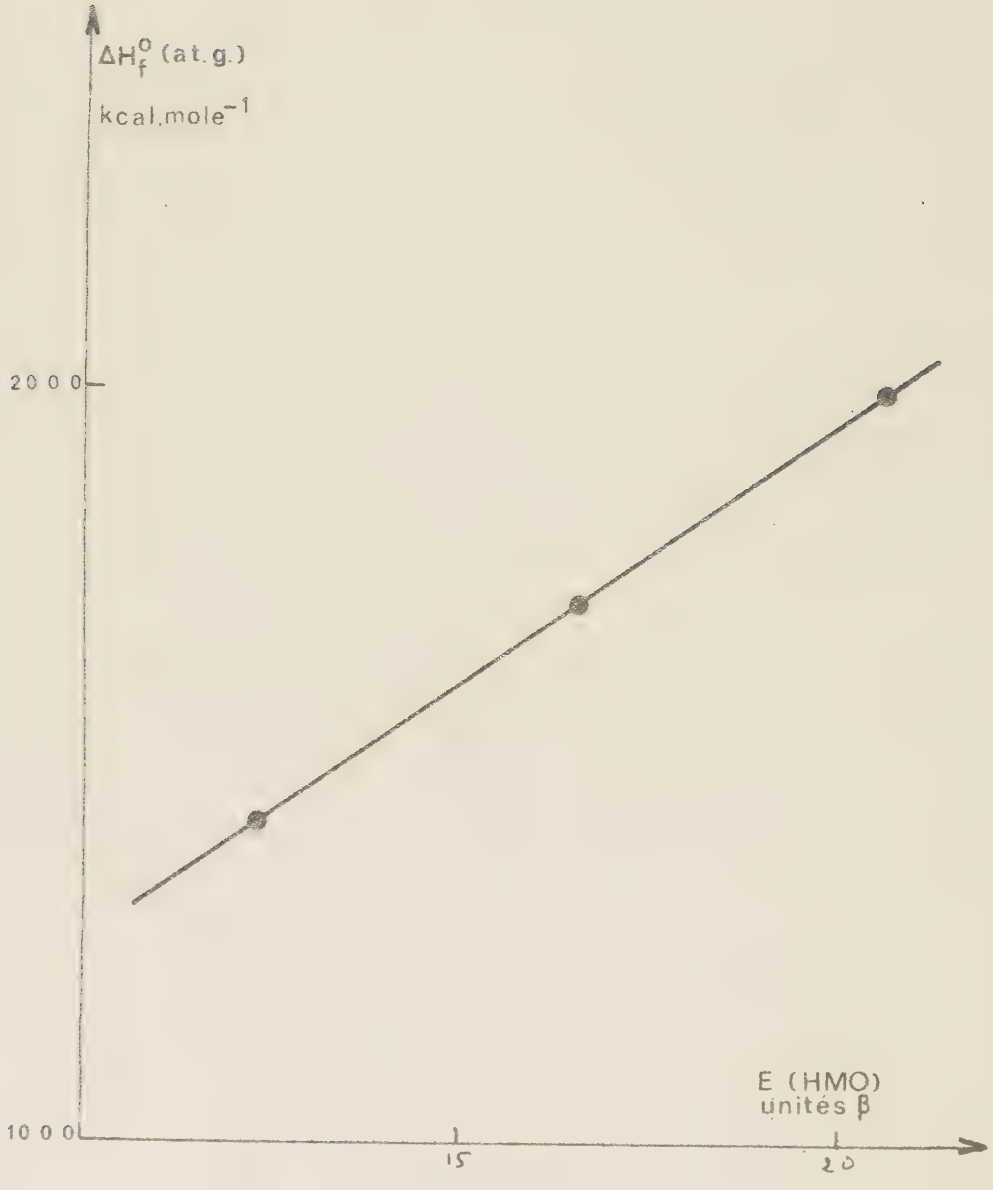


FIGURE 58

Comparaison des enthalpies de formation avec les énergies calculées dans l'approximation de HÜCKEL

Remarquons aussi que les droites obtenues ne sont pas parallèles à la première bissectrice et qu'elles s'en écartent de plus en plus au fur et à mesure que le nombre de carbones des substituants ramifiés augmente. Il semble que le mode de calcul de l'énergie de répulsion nucléaire soit alors en cause.

La comparaison des enthalpies de formation et des énergies calculées dans l'approximation de HÜCKEL qui peut être faite à partir de la figure 58 montre que ces deux grandeurs varient linéairement pour les phénols, méthylphénols et diméthylphénols. Cela nous permet de calculer la valeur de β:

$$\beta = 68{,}75 \text{ kcal.mole}^{-1} = 2{,}982 \text{ eV}$$

A - 4 - 3) 2 - Propriétés spectrales.

Le tableau XXVIII donne les valeurs correspondant aux propriétés optiques de nos composés. La valeur du pouvoir dispersif $\nu = (n_D - 1)/(n_F - n_C)$ (n_F et n_C étant les indices correspondant aux raies H_α et H_β de l'hydrogène) augmente avec la condensation en carbone du composé considéré.

Les figures 59 et 60 présentent les spectres infrarouges des produits que nous avons préparés. L'analyse des bandes caractéristiques des substitutions sur le noyau benzénique a été faite au § A-4-2. Les spectres de ces composés présentent tous au voisinage de 3 μ la bande caractéristique des groupes OH phénoliques. On remarque dans le tableau suivant que cette bande est déplacée vers les courtes longueurs d'onde pour les composés non associés, c'est-à-dire ceux qui portent un ou deux groupes isopropyle en ortho de l'OH phénolique.

PHENOL	ν (cm^{-1})	λ (μ)
Isopropyl-2 phénol	3400	2,92
-3 phénol	3550	2,98
-4 phénol	3310	3,02
Diisopropyl-2,6 phénol	3570	2,80
-2,5 phénol	3380	2,96
-2,4 phénol	3400	2,94
-3,5 phénol	3280	3,05
Triisopropyl-2,4,6 phénol	3620	2,75
	3560	2,78

TABLEAU XXIV

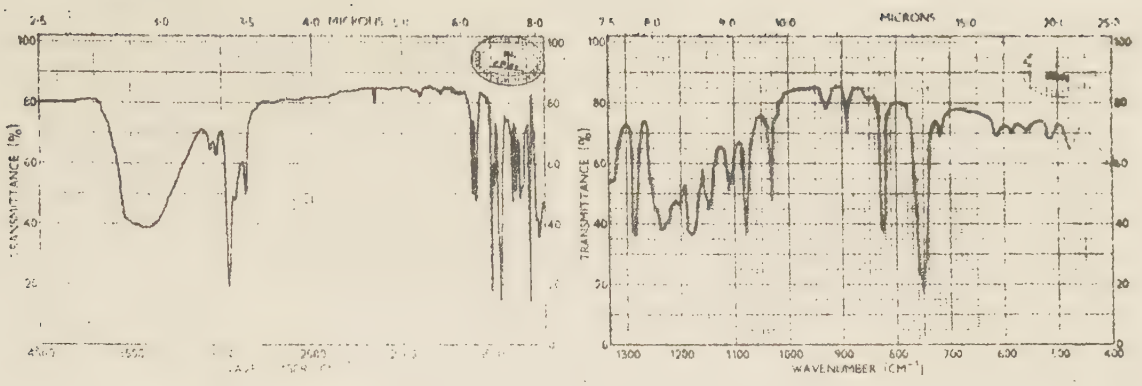
Variation de la position de la bande OH avec l'association

	ISOPROPYL		
	-2 PHENOL	-3 PHENOL	-4 PHENOL
Indice de réfraction (raie D du sodium)	n_D^{25}=1,5250 ± 0,0002	n_D^{25}=1,5226 ± 0,0002	n_D^{70}=1,5052 ± 0,0002
Coefficient de température $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ (deg^{-1})	$-4,67.10^{-4}$	$-4,38.10^{-4}$	$-4,50.10^{-4}$
Dispersion $\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$	32,5 ± 0,5	32,5 ± 0,5	32,5 ± 0,5
$R_M = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{d}$	42,2 ± 0,2	42,2 ± 0,2	42,2 ± 0,2

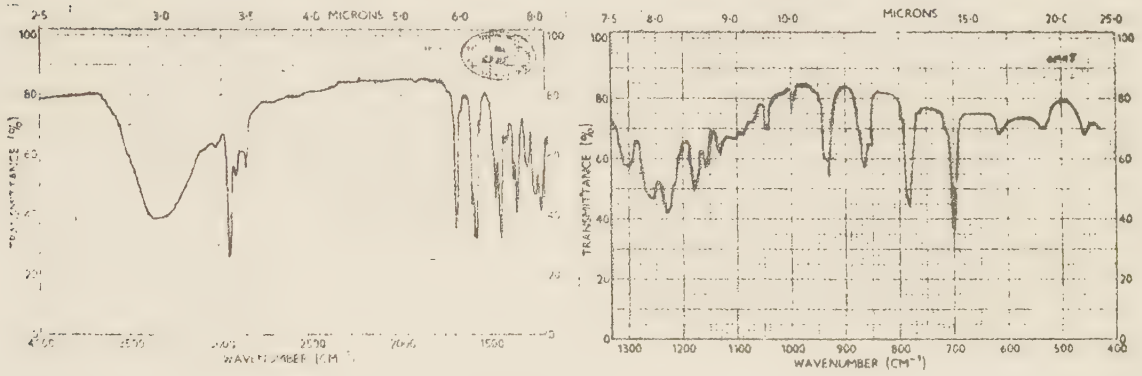
	DIISOPROPYL				Triisopropyl-2,4,6
	-2,6 PHENOL	-2,5 PHENOL	-2,4 PHENOL	-3,5 PHENOL	Phénol
Indice de réfraction (raie D du sodium)	n_D^{20}=1,5137 ± 0,0002	n_D^{50}=1,5029 ± 0,0002	n_D^{50}=1,4985 ± 0,0002	n_D^{70}=1,4903 ± 0,0002	n_D^{50}=1,4912 ± 0,0002
Coefficient de température $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ (deg^{-1})	$-4,7.10^{-4}$	$-4,4.10^{-4}$	$-4,7.10^{-4}$	$-4,3.10^{-4}$	$-4,7.10^{-4}$
Dispersion $\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$	35,5 ± 0,5	35,5 ± 0,5	34,8 ± 0,5	35,5 ± 0,5	37,7 ± 0,5
$R_M = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{d}$	56,4 ± 0,2	56,6 ± 0,2	56,5 ± 0,2	56,7 ± 0,2	70,7 ± 0,2

TABLEAU XXVIII

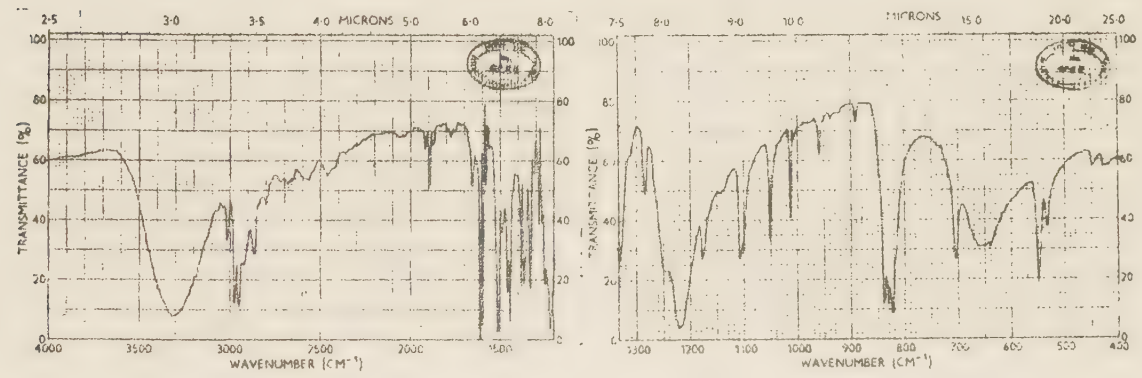
Propriétés optiques des isopropylphénols



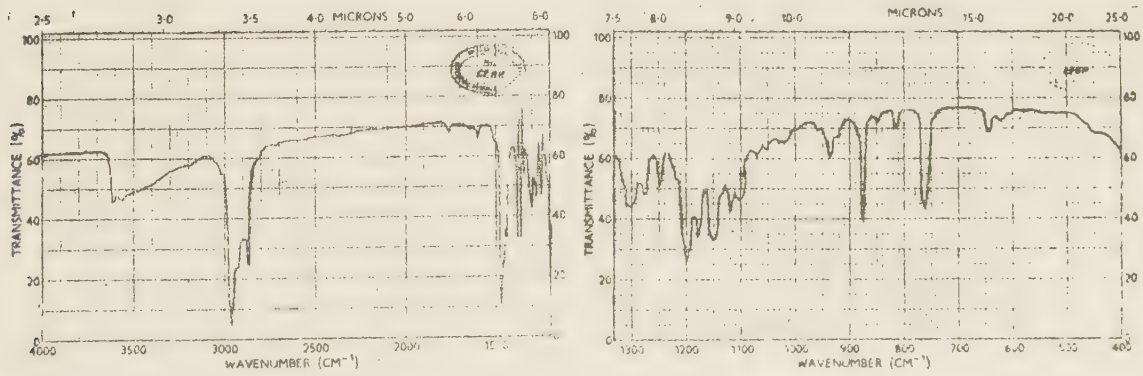
Isopropyl-2 phénol (Pur)



Isopropyl-3 phénol (Pur)



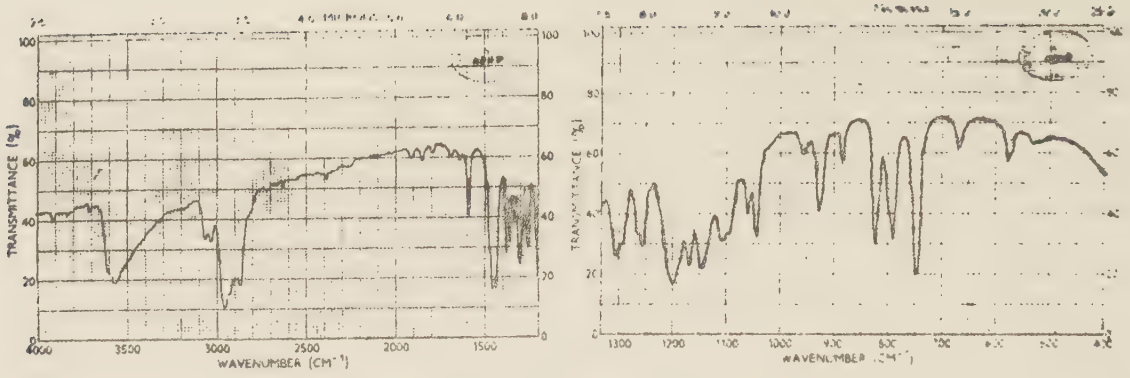
Isopropyl-4 phénol (Dans KBr)



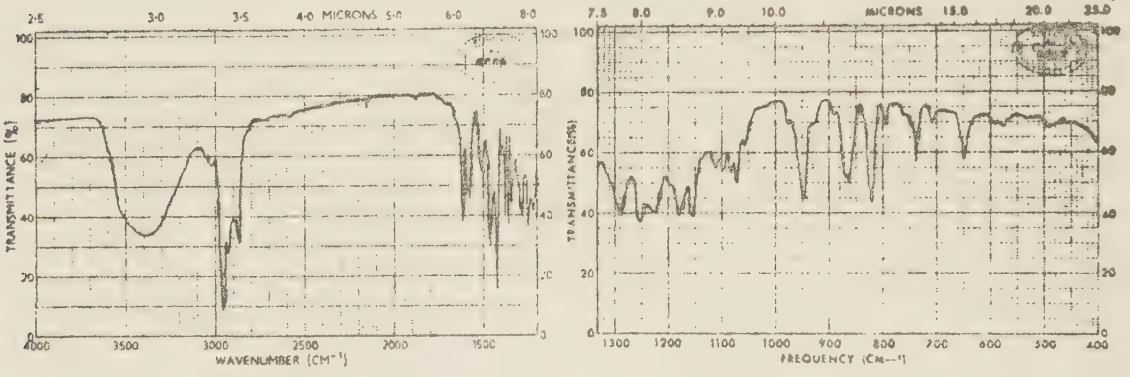
Triisopropyl-2,4,6 phénol (Pur)

FIGURE 59

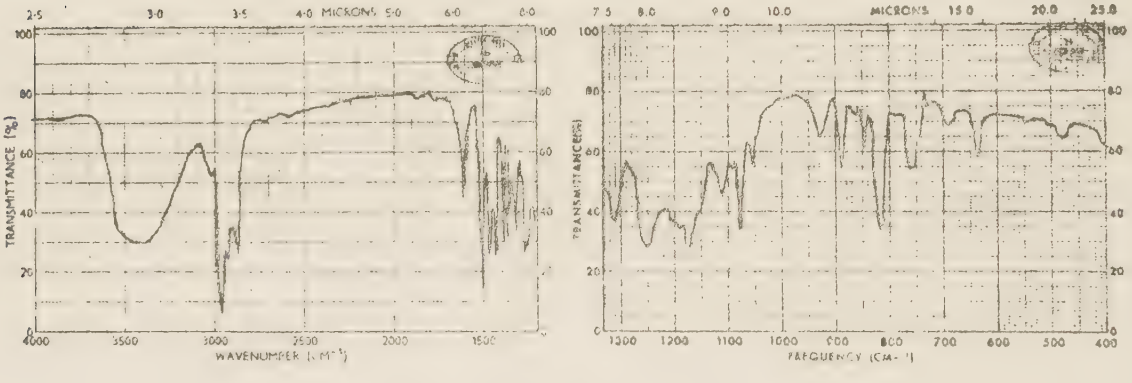
Spectres infrarouges des isopropylphénols



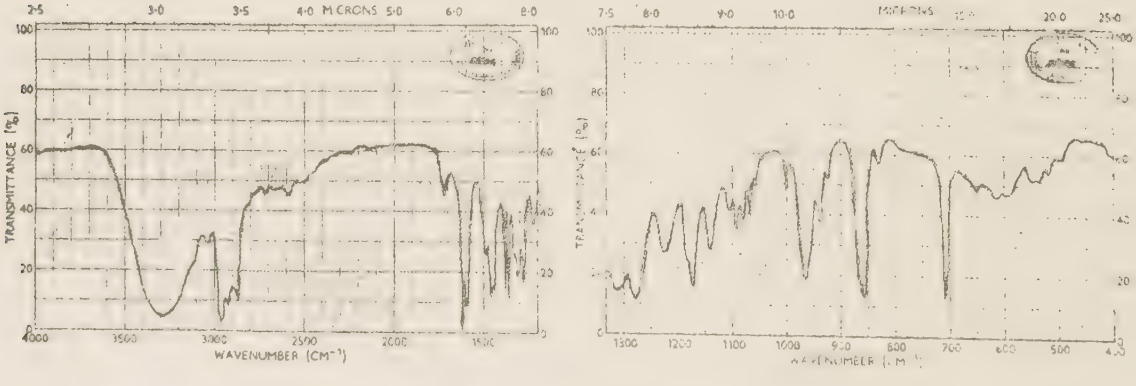
Diisopropyl-2,6 phénol (Pur)



Diisopropyl-2,5 phénol (Pur)



Diisopropyl-2,4 phénol (Pur)



Diisopropyl-3,5 phénol (Pur)

FIGURE 60

Spectres infrarouges des isopropylphénols

Le tableau XXX donne les caractéristiques des spectres de résonance magnétique nucléaire que nous avons observés. Nous noterons tout d'abord le bon accord entre les intensités des signaux des différents protons. Aux signaux dus aux protons du groupe isopropyle correspondent des déplacements chimiques différents. Lorsque le groupe isopropyle est en ortho de l'hydroxyle, les signaux sont déplacés vers les champs faibles (1,22 pour les ortho ; 1,16 pour les méta et para). Cette propriété nous permet d'attribuer les différents signaux à chaque groupe isopropyle des isomères disubstitués en 2,4 et 2,5.

Les signaux correspondant aux protons phénoliques varient avec la concentration de la solution. Pour des solutions de concentrations voisines, on constate le déplacement vers le champs forts de ce signal dans les composés substitués en 2,6 et 2,4,6. Cela est conforme aux résultats observés (254) sur d'autres séries de composés. La diminution de la force de la liaison hydrogène qui résulte d'une substitution en 2 et 6 se traduit en RMN par un déplacement vers les champs forts.

En ce qui concerne le noyau aromatique nous n'avons pas résolu les spectres sauf pour l'isopropyl-4 phénol qui donne un spectre du type A_2B_2, le diisopropyl-3,5 phénol et le trisopropyl-2,4,6 phénol dont les protons du noyau donnent un seul signal.

L'ensemble de ces résultats confirme la nature et la position des substituants sur le noyau benzénique.

L'étude des spectres de masse de nos produits dont les résultats sont rassemblés dans les tableaux XXXI ; XXXII et XXXIII conduit aux principales conclusions suivantes :

- Les spectres confirment par la présence du pic moléculaire la stabilité de nos produits ainsi que les valeurs des masses moléculaires déterminées par ailleurs.

- En ce qui concerne les trois monoisopropylphénols, le pic de base est toujours le pic qui correspond à la perte d'un groupe méthyl conduisant à un ion méthylhydroxytropylium. Cette fragmentation est toujours confirmée par la présence d'un ion métastable à m/e = 107,6. Cet ion méthylhydroxytropylium se fragmente en libérant ensuite une molécule d'eau (ion métastable à m/e = 87,6). On remarque que l'importance de cette fragmentation n'est pas identique pour les trois isomères : en effet l'isopropyl-2 phénol la subit de manière plus importante comme cela a déjà été observé pour d'autres phénols. Enfin l'ion $M-CH_3-H_2O$ peut perdre une molécule d'éthylène (ion métastable à m/e = 57,6) dans le cas de l'isopropyl-2 phénol seulement.

- Les fragments correspondant à des rapports m/e inférieurs à 77 sont ceux correspondant à la décomposition du cycle aromatique et nous les retrouvons dans tous les spectres.

- En ce qui concerne les diisopropylphénols, on remarque que le pic moléculaire est plus important dans le cas du diisopropyl-3,5 phénol (45 % de l'ionisation totale) que pour les autres isomères (11 à 12 % de l'ionisation totale). Ce phénomène confirme le grande stabilité de ce composé.

	$(CH_3)_2$-CH				$(CH_3)_2$-CH				Protons Aromatiques				Hydroxyle phénolique			
	δ	I_r	m	j	δ	I_r	m	j	δ	I_r	m	j	δ	I_r	m	j
ISOPROPYL-2 PHENOL	1,22	6	2	7	3,44	1	7	7	7,03	4	/	/	8,00	1		
ISOPROPYL-3 PHENOL	1,17	6	2	7	2,80	1	7	7	6,98	4	/	/	7,83	1		
ISOPROPYL-4 PHENOL	1,15	6	2	7	2,80	1	7	7	7,10	4	/	/	8,16	1		
DIISOPROPYL-2,6 PHENOL	1,21	12	2	7	3,40	2	7	7	7,05	3	/	/	6,70	1		
DIISOPROPYL-2,5 PHENOL									6,91	3	/	/	7,83	1		
. ISOPROPYLE EN 2	1,21	6	2	7	3,35	1	7	7								
. ISOPROPYLE EN 5	1,16	6	2	7	2,79	1	7	7								
DIISOPROPYL-2,4 PHENOL									6,94	3	/	/	7,78	1		
. ISOPROPYLE EN 2	1,22	6	2	7	3,36	1	7	7								
. ISOPROPYLE EN 4	1,16	6	2	7	2,80	1	7	7								
DIISOPROPYL-3,5 PHENOL	1,19	12	2	7	2,83	2	7	7	6,68	3	1	/	8,08	1		
TRIISOPROPYL-2,4,6 PHENOL																
. ISOPROPYLE EN 2 et 6	1,21	18	2	7	3,38	2	7	7	6,98	2	1	/	6,56	1		
. ISOPROPYLE EN 4					2,83	1	7	7								

TABLEAU XXI

Analyse des spectres de résonance magnétique des isopropylphénols.

m/e	ISOPROPYL-2 PHENOL		ISORPOPYL-3 PHENOL		ISOPROPYL-4 PHENOL		FRAGMENTS
	I_r	%ionisation totale	I_r	%ionisation totale	I_r	%ionisation totale	
136	33,2	16,05	38,3	16,20	30,4	15,47	$M^{+\bullet}$
121	100	48,34	100	42,30	100	50,6	$(M^{+}-CH_3)^{+}$
107	1,4	0,67	4,2	1,8	1,8	0,9	
103	20,7	10,00	14,8	6,2	12,5	6,3	$(M-CH_3-H_2O)^{+}$
93	3,5	1,69	4,4	1,9	3,8	1,9	
91	11,15	5,55	12,3	5,2	10,9	5,5	$C_7H_7^{+}$
77	15,7	7,59	16,0	6,8	14,4	7,2	$C_6H_5^{+}$
65	4,5	2,1	5,8	2,5	5,3	2,7	$C_5H_5^{+}$
58			4,7	2,0	3		
51	5,2	2,5	3,9	1,6	3,5	1,8	$C_4H_3^{+}$
43			14,0	5,9			$C_3H_7^{+}$
41	1,4	0,67	4,9	2,1	4,8	2,4	$C_3H_5^{+}$
39	7,2	3,48	8,99	3,8	7,3	3,7	$C_3H_3^{+}$
27	2,9	1,40	4	1,7	3	1,5	$C_2H_3^{+}$

TABLEAU XXXI

Analyse des spectres de masse des isopropylphénols

m/e	DIISOPROPYL-2,6 PHENOL		DIISOPROPYL-2,5 PHENOL		DIISOPROPYL-2,4 PHENOL		DIISOPROPYL-3,5 PHENOL		FRAGMENTS
		% Ionisation totale	I_r	% Ionisation totale	I_r	% Ionisation totale	I_r	% Ionisation totale	
178	25,4	11,5	23,2	11,75	24,3	11,09	47,8	45,0	$M^{+\cdot}$
163	100	45,3	100	50,66	100	45,64	100	36,84	$(M-CH_3)^+$
148			3,1	1,57					
147	3,2	1,4	3,6	1,82	3,5	1,59			
135	5,8	2,6	6,3	3,19	7,7	3,51	25,8	9,51	$(M-C_3H_7)^+$
128	3,4	1,5							
121	9,9	4,5	10,9	5,52	12,7	5,80	22	8,10	$(M-CH_3-C_3H_6)^+$
117	14,9	6,7	0,9	0,5					
115	4,3	1,9	3,1	1,57					
107	5,5	2,5	6,9	3,49	6,6	3,01	12	4,42	
105	2,3	1,0	1,4	0,71	4,5	2,05			
103	1,7	0,7	2,1	1,06			6	2,21	
91	9,2	6,4	5,4	2,73	5,5	2,51	9,3	3,43	$C_7H_7^+$
77	3,9	1,8	4,2	2,12	3,7	1,69	6,1	2,24	$C_6H_5^+$
74	6,5	2,9			6,1	2,78	4,6	1,69	
65	2,4	1,1	2,2	1,11	2,2	1,0	3,2	1,18	$C_5H_5^+$
51	2,5	1,1	2,2	1,11	2,3	1,05	2,4	0,88	$C_4H_3^+$
43	6,4	2,9	9,0	4,56	13,9	6,34	18	6,63	$C_3H_7^+$
42			5,5	2,79	6,3	2,87			
41	6,7	3,0	1,9	0,96	3,3	1,51	10,1	3,72	$C_3H_5^+$
39	3,6	1,6					4,3	1,56	
28					13,2	6,02			
27	3	1,3	2,6	1,32	3,3	1,51	4,3	1,56	$C_2H_3^+$

TABLEAU XXXII

Analyse des spectres de masse des diisòpropylphénols

Dans tous les cas le pic de base correspond à la perte d'un méthyle (existence d'un ion métastable à m/e = 149) conduisant à un ion méthylisopropylhydroxytropylium (m/e = 163) ; par perte d'une molécule de propène, cet ion se transforme en un ion méthylhydroxytropylium (m/e = 121, ion métastable à m/e = 89,7 dans tous les cas).

Remarquons que dans le cas du diisopropyl-3,5 phénol et compte tenu de l'importance du pic moléculaire, un autre mode de fragmentation par perte d'un groupe isopropyle par l'ion moléculaire a une importance notable. Cette fragmentation est confirmée par l'existence d'un pic métastable à m/e = 102,3.

En ce qui concerne le triisopropyl-2,4,6 phénol, le pic de base correspond toujours à la perte d'un groupe méthyle (ion métastable à m/e = 191,0). On remarque néanmoins d'après l'importance du pic situé à m/e = 177 que l'ion moléculaire peut subir la perte directe d'un groupe isopropyle.

Nous n'avons pas reporté dans les tableaux XXXI à XXXIII les pics M + 1 correspondant à la fragmentation des molécules contenant des carbones 13 mais nous avons vérifié que les rapports des intensités des pics M + 1 aux pics M correspondaient aux rapports calculés.

Isopropylphénols $C_9H_{12}O$ (M + 1) / M = 9,0 %

Diisopropylphénols $C_{12}H_{18}O$ (M + 1) / M = 13,2 %

Triisopropylphénols $C_{15}H_{24}O$ (M + 1) / M = 16,5 %

A - 4 - 3) 3 - Propriétés électriques.

Notre étude a porté sur la conductivité électrique, la constante diélectrique et le moment dipolaire des isopropylphénols.

- Conductivité électrique.

La conductivité électrique a été mesurée à partir de nos meilleurs échantillons préalablement bidistillés sous pression réduite de façon à éliminer toute trace d'impuretés métalliques. Lors de la dernière distillation, le produit est recueilli directement dans la cellule de mesure. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XXXIV.

Les phénols orthosubstitués sont nettement moins conducteurs que les isomères méta et parasubsitutés. Cette propriété a déjà été vérifiée pour un certain nombre d'alcoylphénols (255). De plus la conductivité des isomères orthosubstitués varie beaucoup avec la température. On peut expliquer ces résultats en admettant que l'encombrement stérique de l'hydroxyle phénolique diminue considérablement la conductivité et que l'agitation thermique résultant de l'élévation de température modifie cet encombrement stérique. L'élévation de température a une influence plus faible sur la conductivité des autres isomères puisque ceux-ci ne sont pas encombrés. Ainsi l'étude de la conductivité électrique permet de distinguer nettement les isomères entre eux.

TRIISOPROPYL-2,4,6 PHENOL			
m/e	I_r	% ionisation totale	FRAGMENTS
220	24,5	11,4	$M^{+\cdot}$
205	100	48,28	$(M-CH_3)^+$
189	2,5	1,21	
177	8,3	4,00	$(M-C_3H_7)^+$
163	8,3	4,00	
145	2,3	1,11	
135	2,5	1,21	
121	4,6	2,22	
119	4,0	1,93	
107	3,3	1,59	
95	2,1	1,01	
91	4,7	2,27	
87	5,1	2,46	
77	2,9	1,40	
73	1	0,48	
65	1,5	0,72	
55	1,3	0,62	
43	15,1	7,29	
41	6,9	3,33	
28	3,1	1,50	
27	3,1	1,50	

TABLEAU XXXIII

Analyse [illegible] de masse du triisopropyl-2,4,6 phénol

Température	ISOPROPYLPHENOLS			DIISOPROPYLPHENOLS				Triisopropyl-2,4,6 Phénol.
	2	3	4	2,6	2,5	2,4	3,5	
20	0,80	124		0,081				
30	1,56	167		0,130	0,047	0,18		0,0047
40	2,50	232		0,207	0,100	0,34		0,0068
50	3,63	258		0,339	0,190	0,60		0,011
60	5,26	273		0,500	0,320	0,98	15	0,017
70	6,89	273	2860	0,645	0,550	1,52	19	0,025
80	9,09	290	2940		0,840	2,23	23	0,035
90	11,42	290	2980		1,12	3,19	30	0,052
100	14,08	290	3080		1,60	4,18		0,066

TABLEAU XXXIV

Conductivité électrique des isopropylphénols ($\Omega^{-1}.cm^{-1}.10^{11}$)

- Constante diélectrique.

Les courbes des figures 61 et 62 montrent que les isopropylphénols ont le comportement caractéristique des composés polaires. A l'état solide, la constante diélectrique est faible, les molécules ne peuvent s'orienter dans le champ du fait de la rigidité du réseau cristallin. Lors de la fusion, la constante diélectrique prend une valeur élevée qui diminue lorsque la température augmente, l'agitation thermique s'opposant à l'orientation des dipôles.

Nous pouvons constater qu'à l'état liquide, les isomères orthosubstitués ont une constante diélectrique beaucoup plus faible que les isomères méta et parasubstitués. Ce résultat, identique à celui obtenu avec les méthylphénols (256) est lié à la plus faible association des composés orthosubstitués.

La variation de la constante diélectrique à l'état liquide est beaucoup plus grande pour les composés non substitués en ortho et cela s'explique par la superposition de deux phénomènes résultant de l'élévation de température : d'une part l'agitation thermique, d'autre part la dissociation des molécules, phénomènes qui interviennent dans le même sens.

Conformément aux travaux de R. PERRIN et P. ISSARTEL (256), nous avons vérifié que la constante diélectrique à l'état liquide varie de manière hyperbolique en fonction de la température et le tableau suivant donne les valeurs de A et B de l'expression $1/\varepsilon = At + B$. Cette équation permet de calculer pour toute température, la constante diélectrique à l'état liquide des isopropylphénols avec une précision supérieure à 1 %.

PHENOLS	A	B
Isopropyl-2 phénol	0,000558	0,198
-3 phénol	0,001075	0,077
-4 phénol	0,001070	0,065
Diisopropyl-2,6 phénol	0,000575	0,240
-2,5 phénol	0,000445	0,242
-2,4 phénol	0,000547	0,240
-3,5 phénol	0,000330	0,143
Triisopropyl-2,4,6 phénol	0,000550	0,280

TABLEAU XXXV

Coefficients de l'équation $1/\varepsilon = At + B$

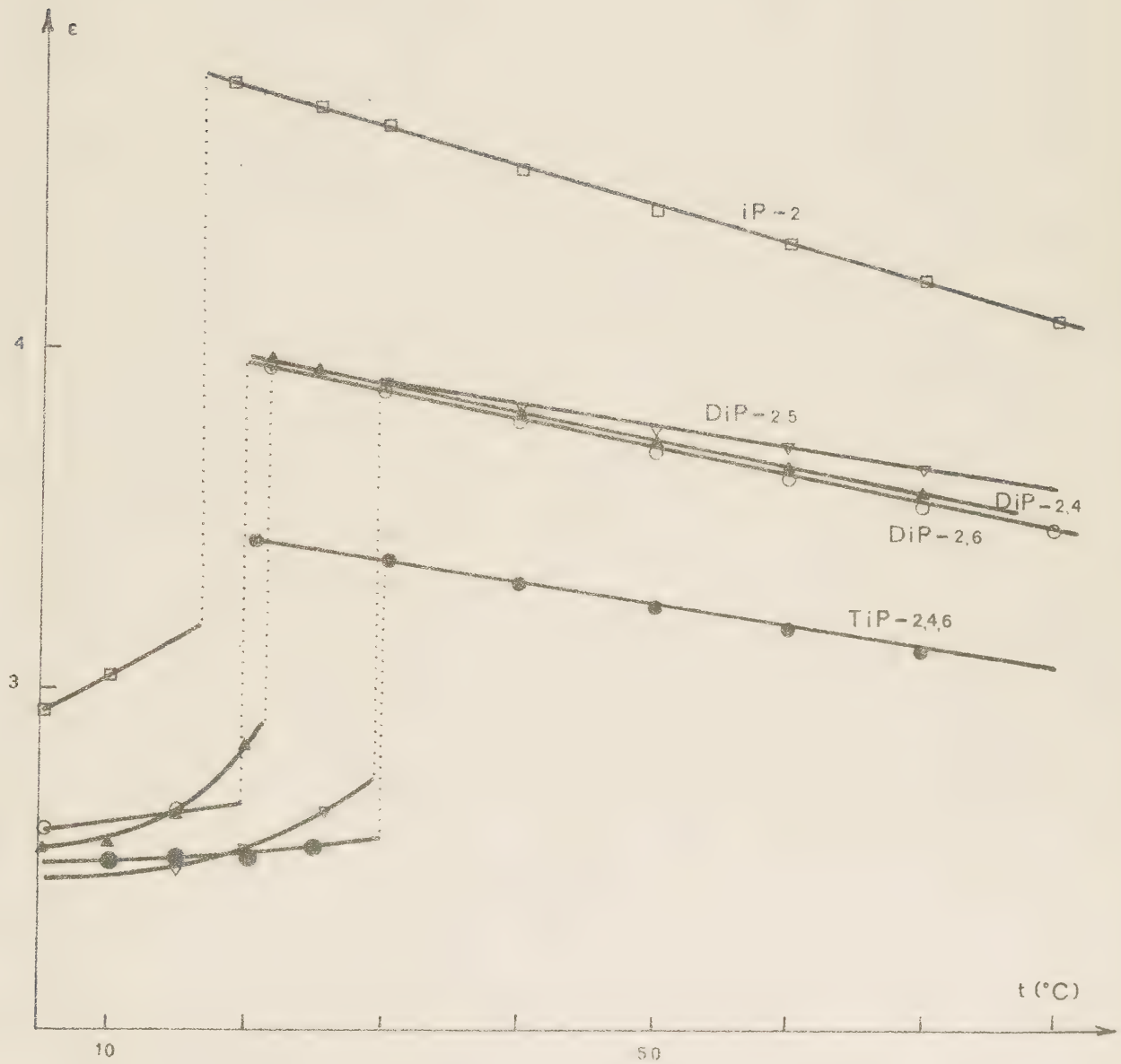


FIGURE 61

ε = f(t) pour les orthoisopropylphénols

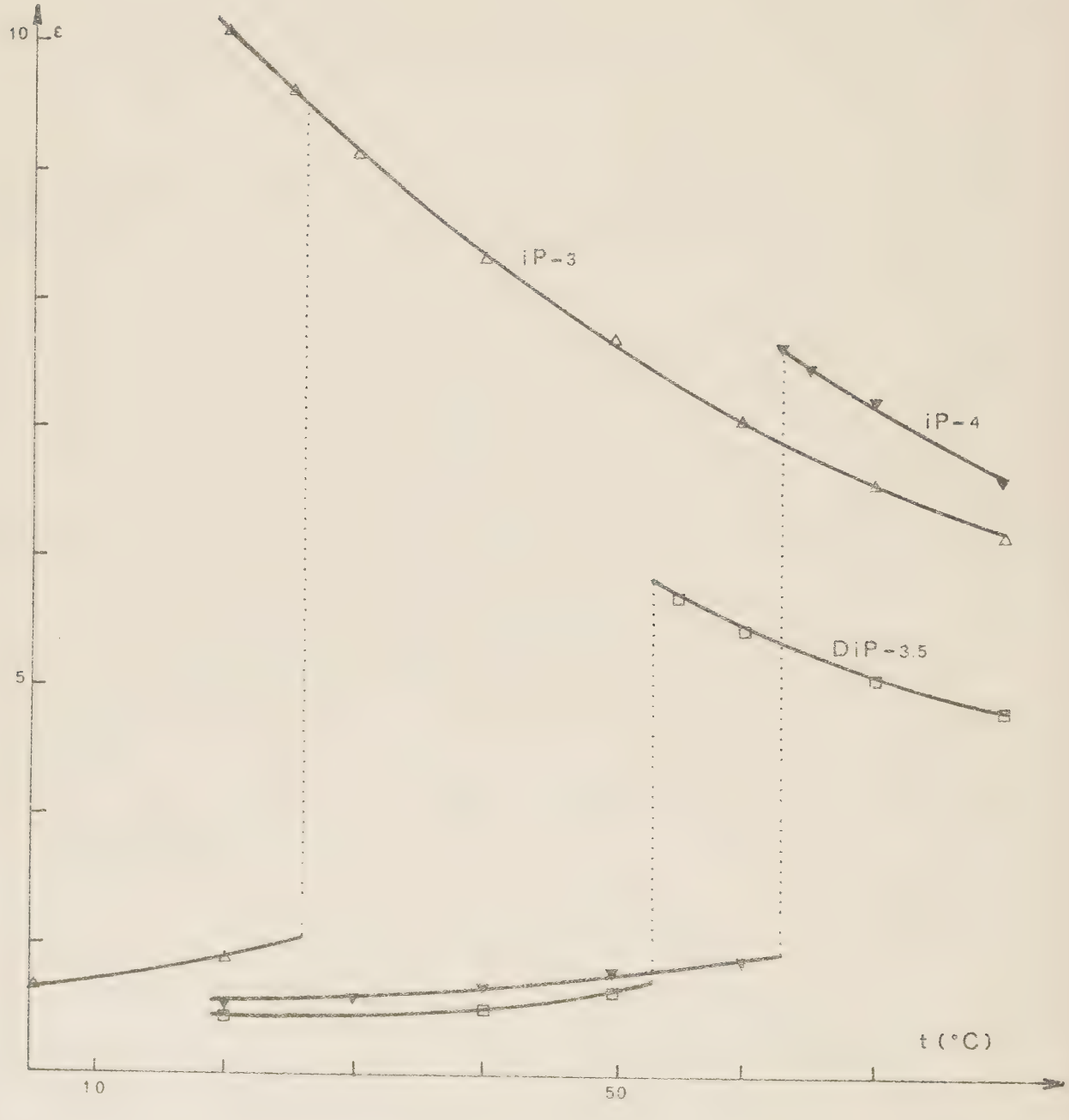


FIGURE 62

ε = f(t) pour les isopropylphénols non substitués en ortho

T (°C)	ISOPROPYLPHENOLS			DIISOPROPYLPHENOLS				TRIISOPROPYL PHENOL
	- 2	- 3	- 4	- 2,6	- 2,5	- 2,4	- 3,5	-2,4,6
30	1,466	2,392		1,460	1,466	1,471		1,404
40	1,471	2,311		1,465	1,477	1,478		1,409
50	1,475	2,240		1,469	1,489	1,484		1,414
60	1,479	2,177		1,473	1,499	1,489	2,046	1,419
70	1,482	2,119	2,238	1,476	1,509	1,495	2,026	1,423
80	1,485	2,067	2,179	1,479	1,520	1,500	2,006	1,426
90	1,488	2,018	2,125	1,482	1,530	1,504	1,987	1,429
100	1,491	1,973	2,075	1,484	1,540	1,508	1,968	1,433
120	1,496	1,890	1,985	1,487	1,557	1,515	1,931	1,436
140	1,501	1,814	1,905	1,490	1,575	1,522	1,893	1,438
160	1,504	1,780	1,832	1,490	1,591	1,526	1,856	1,439
180	1,507	1,674	1,762	1,490	1,608	1,531	1,818	1,439
200	1,510	1,605	1,695	1,489	1,623	1,534	1,781	1,437
220		1,540	1,629	1,487	1,648	1,537	1,742	1,435
240					1,652		1,700	1,431
Eb.	1,511	1,527	1,625	1,485	1,659	1,539	1,663	1,429
Sol.	1,38	1,54	1,61	1,43	1,52	1,50	1,50	1,44

TABLEAU XXXIV

Moments dipolaires des alcoylphenols

PHENOL	m_1	m_2	w	$\varepsilon_{12}-\varepsilon_1$	$n^2_{12}-n_1$	$a_\varepsilon - a_n$	Résultats
ISOPROPYL-2 PHENOL	61,4701	1,0761	0,0172	0,025	0,0018	1,350	$(a_\varepsilon-a_n)$ moy = 1,521 μ_o=1,38
	61,4951	2,4863	0,0388	0,060	0,0042	1,438	
	63,5031	4,6638	0,0695	0,113	0,0066	1,533	
	61,2909	9,7470	0,1372	0,217	0,0120	1,494	
	61,6991	19,1415	0,2368	0,438	0,0141	1,790	
ISOPROPYL-3 PHENOL	40,9330	0,4818	0,0111	0,020	0,0017	1,649	$(a_\varepsilon-a_n)$moy = 1,490 μ_o=1,54
	42,2065	0,8628	0,0187	0,031	0,0022	1,470	
	46,1079	1,7666	0,0369	0,060	0,0062	1,458	
	51,5884	3,1854	0,0581	0,092	0,0114	1,387	
	40,5189	3,6265	0,0821	0,139	0,0171	1,485	
ISOPROPYL-4 PHENOL	45,4101	0,2957	0,00647	0,007	0,008	0,958	$(a_\varepsilon-a_n)$moy = 1,628 μ_o=1,61
	43,3482	0,5951	0,01354	0,024	0,0025	1,587	
	43,9694	0,8859	0,01975	0,038	0,0037	1,757	
	44,3840	1,2269	0,0269	0,048	0,0060	1,561	
TRIISOPROPYL-2,4,6 PHENOL	45,8931	0,4373	0,00944	0,0152	0,0026	1,335	$(a_\varepsilon-a_n)$moy = 0,8132 μ_o=1,44
	45,8253	1,1059	0,02356	0,0213	0,0045	0,7131	
	45,5533	1,3000	0,02964	0,0303	0,0054	0,8401	
	46,0298	1,7554	0,03673	0,0387	0,0074	0,8522	
	46,0315	2,1740	0,04515	0,0471	0,0085	0,8549	
	46,1542	2,6602	0,05449	0,0544	0,0105	0,8056	

TABLEAU XXXVI

Détermination du moment dipolaire en solution

m_1 : *masse de solvant*

m_2 : *masse de soluté*

w : $m_2/(m_1 + m_2)$: *concentration pondérale*

ε_{12} : *constante diélectrique de la solution*

ε_1 : *constante diélectrique du solvant pur*

PHENOL	m_1	m_2	w	$\varepsilon_{12}-\varepsilon_1$	$n_{12}^2-n_1^2$	$a_\varepsilon - a_n$	Résultats
DIISOPROPYL-2,6 PHENOL	46,904	0,396	0,0083	0,010	0,0020	0,9636	$(a_\varepsilon-a_n)$moy = 0,995
	46,860	0,861	0,0160	0,022	0,0040	1,0000	
	46,802	1,827	0,0375	0,045	0,0077	0,9946	
	46,075	3,226	0,0641	0,080	0,0137	1,0340	
	46,871	4,745	0,0919	0,108	0,0177	0,9826	μ_o=1,426
DIISORPOPYL-2,4 PHENOL	46,3137	0,5012	0,0107	0,0221	0,0023	1,8504	$(a_\varepsilon-a_n)$moy = 1,0821
	46,9778	0,8528	0,0178	0,0244	0,0043	1,1292	
	46,4464	1,3515	0,0283	0,0351	0,0060	1,0282	
	45,8993	1,7731	0,0372	0,0496	0,0078	1,1236	
	45,8425	1,0070	0,0418	0,0526	0,0089	1,0455	μ_o=1,499
	45,7960	2,6521	0,0547	0,0710	0,0117	1,0841	
DIISORPOPYL-2,5 PHENOL	46,1731	0,5140	0,0110	0,0161	0,0023	1,8545	$(a_\varepsilon-a_n)$moy = 1,1107
	46,0512	0,9665	0,0209	0,0269	0,0048	1,0574	
	46,3370	1,5674	0,0327	0,0421	0,0074	1,0512	
	45,8236	1,7594	0,0369	0,0495	0,0083	1,1165	
	46,4102	2,7970	0,0568	0,0791	0,0114	1,1919	
	46,1122	3,4296	0,0692	0,0906	0,0226	0,9826	μ_o=1,519
DIISOPROPYL-3,5 PHENOL	44,753	0,5308	0,0117	0,013	0,0039	0,7777	$(a_\varepsilon-a_n)$moy = 1,086
	42,462	0,7182	0,0166	0,021	0,0042	1,0120	
	43,423	1,2566	0,0279	0,036	0,0048	1,1182	
	44,031	2,1838	0,0472	0,062	0,0091	1,1208	
	43,810	3,2850	0,0697	0,091	0,0148	1,0933	μ_o=1,502

TABLEAU XXXVII

Détermination des moments dipolaires en solution

n_{12} : *indice de réfraction de la solution*

n_1 : *indice de réfraction du solvant pur*

a_ε : *pente de la droite* $\varepsilon_{12}-\varepsilon_1=f(w)$

a_n : *pente de la droite* $n_{12}^2-n_1^2=f(w)$

- Moments dipolaires.

Nous avons déterminé les moments dipolaires de nos composés par deux méthodes différentes, la méthode d'ONSAGER (257) qui nécessite la connaissance des constantes relatives au produit pur (densite, indice de réfraction, constante diélectrique) et la méthode de GUGGENHEIM et SMITH (258) qui conduit à déterminer les indices de réfraction et les constantes diélectrisues des solutions de ces substances dans un solvant non polaire. Les valeurs obtenues pour les moments dipolaires ont été comparées à celles calculées par les méthodes de la mécanique ondulatoire.

La connaissance de la densité, de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique à toute température,permet de calculer le moment dipolaire à toute température par la formule d'ONSAGER :

$$\mu_o^2 = \frac{9\ kT}{4\ \pi N} \times \frac{M}{d} \times \frac{(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)\ (\varepsilon + 2)}{3\varepsilon\ (\varepsilon_\infty + 2)} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon + 2} \right)$$

Dans cette formule μ_o désigne le moment dipolaire permanent de la molécule, ε_∞ la constante diélectrique optique que nous avons assimilé à n_D^2 , les autres symboles ayant leur signification habituelle.

Le tableau XXXVI regroupe les résultats que nous avons obtenus à partir des constantes déterminées à l'état liquide et à partir des solutions.

En ce qui concerne le moment dipolaire "ONSAGER", ce tableau montre que le moment dipolaire des composés orthosubstitués varie peu avec la température. Il n'en est pas de même pour les composés méta et parasubstitués dont les valeurs des moments dipolaires "ONSAGER" sont beaucoup plus élevées à la température ordinaire et pour lesquelles on observe une diminution très rapide avec l'élévation de la température. Ces résultats généralisent une hypothèse déjà émise (259) : l'existence de liaisons hydrogènes fortes au sein d'un ensemble de molécules modifie certainement la dissymétrie des charges de chacune d'elles et augmente donc son moment dipolaire.

Nous avons d'autre part déterminé les moments dipolaires en solution dans le cyclohexane, à l'exception de l'isopropyl-2 phénol pour lequel la détermination a été faite dans le benzène. Les mesures correspondantes sont reportées dans le tableau XXXVII. La comparaison de ces moments dipolaires avec ceux déterminés par la méthode d'ONSAGER met en évidence de faibles différences pour les orthoalcoylphénols peu associés et par contre les différences importantes pour les méta et paraalcoylphénols associés. Il est remarquable de constater que la détermination du moment dipolaire "ONSAGER" au point d'ébullition pour les substances associées conduit à des valeurs très proches des valeurs obtenues en solution. Ce résultat peut s'expliquer en considérant que dans ces conditions la substance n'est plus associée.

PHENOLS	μ_{CNDO}	$\mu_{EXP.}$
Phénol	1,72	1,42
Méthyl-2 phénol	1,63	1,41
-3 phénol	1,60	1,48
-4 phénol	1,76	1,46
Isopropyl-2 phénol	1,53	1,38
-3 phénol	1,63	1,54
-4 phénol	1,84	1,61
Diméthyl-2,6 phénol	1,68	1,40
-2,5 phénol	1,81	1,45
-2,4 phénol	1,59	1,40
-2,3 phénol	1,45	1,23
-3,5 phénol	1,79	1,55
-3,4 phénol	1,60	1,56
Diisopropyl-2,6 phénol	1,76	1,43
-2,5 phénol	1,80	1,52
-2,4 phénol	1,63	1,50
-3,5 phénol	1,88	1,50

TABLEAU XXXVIII

Comparaison des moments dipolaires mesurés avec ceux calculés par la méthode C.N.D.O.

Ce tableau montre que le moment dipolaire calculé dans l'approximation C.N.D.O. est toujours plus élevé que le moment dipolaire expérimental d'environ 0,2 à 0,3 unité Debye. Cette différence provient sans doute de la trop grande importance accordée par la méthode de calcul au renvoi des électrons π de l'oxygène sur le noyau.

NOMENCLATURE ET SYMBOLISME

Pour tous les phénols le carbone portant le groupe OH est affecté du numéro 1.

Le symbolisme adopté pour les différents groupes alcoyle et aryle est le suivant :

- Benzyle	B		
- Phénol	P		
- Méthyle	M	Me	
- Ethyle	E	Et	
- Isopropyle	iP	iPr	
- Tertiobutyle	tB	tBu	

Les compositions des mélanges réactionnels sont exprimées en moles pour cent moles de phénols.

Les quantités d'éthers phénoliques sont portées sur les diagrammes lorsqu'elles sont supérieures à quelques moles pour cent.

Dans le cas des diagrammes réactionnels, les compositions en chacun des constituants sont portées les unes à la suite des autres sur une même verticale. Ainsi les diagrammes obtenus donnent les domaines d'existence des différents composés.

1 - G.A. OLAH, Friedel-Crafts and related reactions, INTERSCIENCE, New York et London, 1963, Vol. 1, p. 29.
2 - G.A. OLAH, Friedel-Crafts and related reactions, INTERSCIENCE, New York et London, 1963, Vol. 2, p. 522.
3 - T. OKAZAKI, N. OKADA, Z. ISHIZAWA, Y. KASUGA, M. YOSHIOKA, Coal. Tar. Jap., 1964, 16, p. 19.
4 - V. TAMBOTSEVA et I.P. TSUKERVANIK, Zh. Obshch. Khim., 1945, 15, p. 820.
5 - I.L. KRUPATKIN et T.A. SCHERBAKOVA, Zh. Obshch. Khim., S.S.S.R., 1970, 40, p. 945.
6 - I.L. KRUPATKIN et T.A. SCHERBAKOVA, Zh. Obshch. Khim. S.S.S.R., 1970, 40, p. 2348.
7 - F.J. SOWA, H.D. HINTON et J.A. NIEUWLAND, J. amer. chem. Soc., 1932, 54, p. 3694.
8 - E. WEISANG et P. ENGELHARD, Bull. Soc. chim., 1968, n° spécial., p. 1811.
9 - P.H. EMMETT, Catalysis, Vol. 6, p. 337.
10 - A.J. KOLKA, J.P. NAPOLITANO, G.G. ECKE, J. org. Chem., 1956, 21, p. 712.
11 - A.J. KOLKA, J.P. NAPOLITANO, A.H. FILBEY, G.G. ECKE, J. org. Chem., 1957, 22, p. 642.
12 - L. MERLANDER, Ark. Kemi., 1950, 2, p. 211.
13 - E. BERLINER, Progress in physical org. chem., 1964, 2, p. 253.
14 - D.V. BANTHORPE, Chem. Rev., 1970, 70, p. 295.
15 - G.A. OLAH, Friedel-Crafts and related reactions, INTERSCIENCE, New York et London , 1963, Vol. 1, p. 853.
16 - H.C. BROWN et K.L. NELSON, The chemistry of petroleum hydrocarbons, REINHOLD, New York, 1955, Vol. 3, chap. 56.
17 - D.A. Mac CAULAY et A.P. LIEN, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, p. 2013.
18 - D.A. Mac CAULAY et A.P. LIEN, Tetrahedron, 1959, 5, 186.
19 - G.A. OLAH, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, p. 6541.
20 - G.J. HAMMOND, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, p. 334.
21 - G.A. OLAH, Accounts of chem. Res., 1971, 4, p. 240.
22 - G.A. OLAH, W.S. TOLGYESI et R.E.A. DEAR, J. org. Chem., 1962, 27, p. 3441, p. 3449, p. 3455.
23 - G.A. OLAH et M.W. MEYER, J. org. Chem., 1962, 27, p. 3464.
24 - G.A. OLAH, S. KOBAYASHI, M. TASHIRO, J. amer. chem. Soc., 1972, 94, p. 7448.
25 - L.A. FURY, Dissert. Abstr. Chem., U.S.A., 1965, 9, 4957.
26 - L.A. FURY, J. et D.E. PEARSON, J. org. Chem., 1965, 30, p. 2301.
27 - A.P. LIEN et D.A. Mac CAULAY, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, p. 2407.
28 - D.A. Mac CAULAY et A. P. LIEN, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, p. 6246.
29 - D.A. Mac CAULAY et A.P. LIEN, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, p. 2411.
30 - A.L. HUTI et P.A. GARTAGANIS, Canad. J. Chem., 1956, 34, p. 785.
31 - G.E. LANGLOIS et J.E. WALKEY, Proc. 3rd. World Petroleum Congr., 1951, 4, p. 191.
32 - G. BERTHOLON et R. PERRIN, C.R. Acad. Sci., 1969, 268, p. 1413.
33 - J.F. NORRIS et B.M. STURGIS, J. amer. chem. Soc., 1939, 61, p. 1413.
34 - J.F. NORRIS et J.N. INGRAHAM, J. amer. chem. Soc., 1938, 60, p. 1421.
35 - G. PERRIER, Bull. Soc. chim., 1896, 15, p. 1181.
36 - G. BADDELEY, J. chem. Soc., 1943, p. 527.
37 - C.A. THOMAS, Anhydrous Aluminum Chloride in Organic Chemistry, amer. chem. Soc. Monograph. Series, REINHOLD, New York, 1941.
38 - T. BIRCHALL, A.N. BOURNS, R.J. GILLESPIE et P.J.SMITH, Canad. J. Chem., 1964, p. 1433.
39 - G.A. OLAH et Y.K. MO, J. amer. chem. Soc., 1972, 94, p. 5341.
40 - A.J. KRESGE, G.W. BARRY, K.R. CHARLES et Y. CHIANG, J. amer. chem. Soc., 1962, p. 4343.
41 - G. BERTHOLON et R. PERRIN, C.R. Acad. Sci., 1972, 275, p. 645.
42 - G. BERTHOLON et R. PERRIN, Bull. Soc. chim., sous presse.
43 - R. CORRIU, G. DABOSI et A. GERMAIN, Bull. Soc. chim., 1972, p. 1617.
44 - D.R. STEVENS, Ind. Engng. Chem., 1943, 35, p. 655.

45 - L.DENIVELLE et R. FORT, C.R. Acad. Sci., 1951, 235, p. 1514.
46 - L. DENIVELLE et R. FORT,C.R. Acad. Sci., 1953, 237, p. 340.
47 - L.DENIVELLE et R. FORT, C.R. Acad. Sci., 1954, 238, p. 124.
48 - L. DENIVELLE et R. FORT,C.R. Acad. Sci., p. 1132.
49 - L.DENIVELLE et R. FORT, C.R. Acad. Sci., 1955, 239, p. 1550.
50 - L.DENIVELLE et R. FORT, C.R. Acad. Sci., 1956, 240, p. 2359.
51 - G.A. OLAH, R.H. SCHLOSBERG, R.D. PORTER, Y.K. MO, D.P. KELLY et G.D. MATEESC J. amer. chem. Soc., 1972, 94, 2034.
52 - B. et A. PULLMAN, Les théories électroniques de la chimie organique, Masson et Cie, Paris, 1952, p. 565.
53 - L. de BROGLIE, Thèse, Paris, 1924.
54 - E. SCHRÖDINGER, Mémoire sur la mécanique ondulatoire, Presse Universitaire, Paris, 1933.
55 - BORN et OPPENEI[illegible], Ann. Phys., 1927, 84, p. 457.
56 - E.C. KEMBLE, Fundamental principles of quantum mechanics, Mac Graw Hill Book Cie, 1937.
57 - W. PAULI, Z. Physik., 1925, 31, p. 765.
58 - D.R. HARTREE, The calculation of atomic structures, J. WILEY, New York, 1957
59 - R.S. MULLIKEN, J. chim. phys., 1949, 46, p. 497.
60 - C.C.J. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys.,1951, 23, p. 69.
61 - B. et A. PULLMAN, Les théories électroniques de la chimie organique, Masson et Cie, Paris, 1952.
62 - P.G. LYKOS et R.G. PARR, J. chem. Phys., 1956, 24, p. 1166.
63 - P.G. LYKOS, Advances in quantum chemistry, Academic Press, New York, 1964 Vol. 1, p. 171.
64 - R.G. PARR, The quantum theory of molecular electronic structure, W.A. Benjamin, New York, 1963.
65 - R. PARISER et R.G. PARR, J. chem. Phys.,1953, 21, p. 466.
66 - R. PARISER et R.G. PARR, J. chem. Phys., 1953, 21, p. 767.
67 - J.A. POPLE, Trans. Faraday Soc., 1953, 49, p. 1375.
68 - M. GOEPERT-MAYER et A.L. SKLAAR, J. chem. Phys., 1938, 6, p. 645.
69 - D.P. CRAIG, Proc. Roy. Soc., 1952, 213, p. 102.
70 - P.O. LÖWDIN, J. chem. Phys., 1950, 19, p. 365.
71 - F. PERADE[illegible]RDI, Cahier de Phys., 1963, 158-159, p. 1.
72 - G. LEROY, J. Chim. Phys., 1963, 60, p. 270.
73 - G. LEROY, J. Chim. Phys., 1966, 63, p. 291.
74 - N. MATAGA et K. NISHIMOTO, Z. Phys. Chem., 1957, 13, p. 140.
75 - R.G. PARR, J. chem. Phys., 1952, 20, p. 1499.
76 - J.A. POPLE, Trans. Faraday Soc., 1953, 49, p. 1375.
77 - N. MATAGA et K. NISHIMOTO, Z. phys. Chem., 1957, 13, p. 140.
78 - OHNO Adv. in Quantum Chemistry, Academic Press, New York, 1967, 3, p. 229
79 - P. YVA[illegible] et O. CHALVET, C.R. Acad. Sci., 1968, 266, p. 1351.
80 - J.A. POPLE, D.P. SANTY, G.A. SEGAL, J. chem. Phys., 1965, 43, p. 3129.
81 - J.A. POPLE et G.A. SEGAL, J. chem. Phys., 1965, 43, p. 3136.
82 - J.A. POPLE et G.A. SEGAL, J. chem. Phys., 1966, 44, p. 3289.
83 - J. Del BENE et H.H. JAFFE, J. chem. Phys., 1968, 48, p. 1807.
84 - E. HÜCKEL, Z. phys. Chem., 1930, 60, p. 423.
85 - E. HÜCKEL, Z. phys. Chem., 1931, 70, p. 204.
86 - E. HÜCKEL, Z. phys. Chem., 1930, 72, p. 310.
87 - E. HÜCKEL, Z. phys. Chem., 1932, 76, p. 626.
88 - G.W. WHELAND, J. amer. chem. Soc., 1941, 63, P. 2025.
89 - G.W. WHELAND, J. amer. chem. Soc., 1935, 57, p. 2086.
90 - C. SANDORFY, Bull. Soc. chim., 1949, 16, p. 615.
91 - G.W. WHELAND et D.E. MANN, J.chem. Phys., 1949, 17, p. 264.
92 - A. STREITWEISER, J. amer. chem. Soc., 1960, 51, P. 4123.
93 - G. BERTHIER et A. PULLMAN, C.R. Acad. Sci., 1949, 229, p. 761.

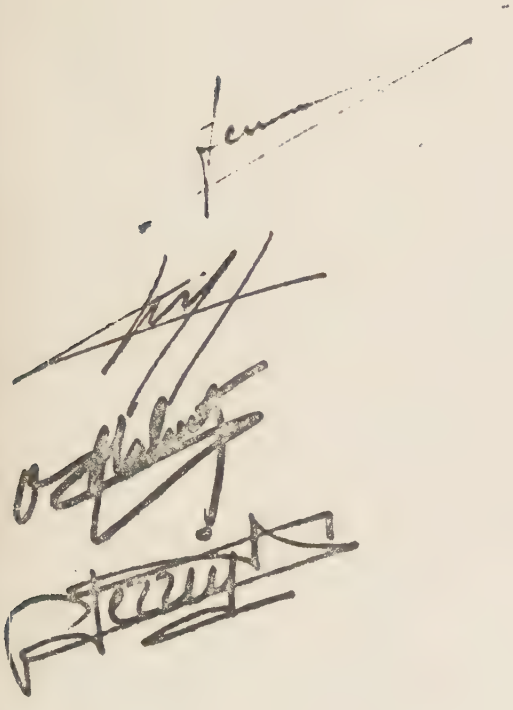
94 - N. MULLER, L.W. PICKETT et R.S. MULLIKEN, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, p. 4770.
95 - A. STREITWEISER et P.M. NAIR, Tetrahedron, 1959, 5, p. 1949.
96 - H. EYRING, J. chem. Phys., 1935, 3, p. 107.
97 - W.F.K. WYNNE-JONNES et H. EYRING, J. chem. Phys., 1935, 3, p. 492.
98 - M. POLANY, J. chem. Soc., 1937, p.629.
99 - B.J. ZWOLINSKI et H. EYRING, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, p. 2702.
100 - R. DAUDEL, Théorie quantique de la réactivité chimique, Gauthiers-Villars, Paris, 1967.
M.J.S. DEWAR, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, p. 3341 à 3360.
101 - G.W. WHELAND, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, p. 900.
102 - G. KLOPMAN et R.F. HUDSON, Theoret. chim. Acta, 1967, 8, p. 165.
103 - G. KLOPMAN, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, p. 223.
104 - M.G. EVANS, Trans. Faraday Soc., 1939, 35, p. 824.
105 - J. BERTRAN, O. CHALVET, R. DAUDEL, T.F.W. Mac KILLOP et G.H. SCHMID, Tetrahedron, 1969, 26, 339.
106 - O. CHALVET, R. DAUDEL, T.F.W. Mac KILLOP, Tetrahedron, 1969, 26, p. 349.
107 - O. CHALVET, R. DAUDEL, G.H. SCHMID et J. RIGAUDY, Tetrahedron, 1969, 26, p. 365.
108 - K. FUKUI, T. YONEZAWA et H. SHINGU, J. chem. Phys., 1952, 20, p. 722.
109 - O. CHALVET, R. ROYER et P. DEMERSMAN, Bull. Soc. chim. 1960, 4, p. 1483.
110 - G.S. PARKS et H.M. HUFFMAN, The Free Energies of some Organic Compounds, Am. Chem. Soc. Monograph n° 60, New York, 1932.
111 - K.S. PITZER, J. chem. Phys., 1940, 8, p. 711.
112 - K.S. PITZER, Chem. Rev., 1940, 27, p. 39.
113 - D.W. Van KREVELEN et H.A.G. CHERMIN, Chem. Engng. Sci., 1951, 1, p. 66.
114 - M. SOUDERS, C.S. MATTEWS et C.O. HURD, Ind. Engng. Chem., 1949, 41, p. 1037 et p. 1048
115 - J.W. ANDERSEN et G.H. BEYER et K.M. WATSON, Natl. Petroleum News, 1944, 36, p. 476.
116 - J.L. FRANKLIN, Ind. Engng. Chem., 1949, 41, p. 1070.
117 - J.H. PERRY, Chemical Enginners Handbook, Mac Graw-Hill, New York, 1950, p. 238.
118 - J.E. KILPATRICK, E.J. PROSEN, K.S. PITZER et F.D. ROSSINI, J. Res. nation. Bur. Stand., 1946, 36, p. 559.
119 - D.B. WAGMAN, J.E. KILPATRICK, K.S. PITZER et F.D. ROSSINI, J. Res. nation. Bur. Stand., 1945, 35, p. 467.
120 - W.J. TAYLOR, D.D. WAGMAN, M.G. WILLIAMS, K.S. PITZER et F.D. ROSSINI, J. Res. nation. Bur. Stand., 1946, 37, p. 95.
121 - R. CIOLA, Ind. Engng. Chem., 1957, 49, p. 1789.
122 - J. BASSUS, Thèse de Doctorat de Spécialité,Lyon, 16 Juin 1967.
123 - R. LAMARTINE et R. PERRIN, C.R. Acad. Sci., 1967, 264, p. 1337.
124 - R. PERRIN, G. SALVADORI et G. BERTHOLON, C.R. Acad. Sci., 1966, 263, p. 1473.
125 - J. BASSUS et R. PERRIN, C.R. Acad. Sci., 1967, 264, p. 1444.
126 - E.A. GOLDSMITH, M.J. SCHLATTER et W.G. TOLAND, J. org. Chem., 1958, 23, p. 1871.
127 - Brevet allemand n° 1.142.873 du 31 janvier 1963.
128 - Brevet anglais n° 918.054 du 13 février 1963.
129 - Brevet belge n° 612.901 du 15 février 1962.
130 - W.A. SCHULZE et J.E. MAHAN, Brevet américain 2.516.152 du 25 juillet 1950.
131 - W.A. SCHULZE et C.E. STOOPS, Brevet américain 2.514.419 du 11 juillet 1950.
132 - Y.M. PAUSHKIN, A.V. TOPCHIEV et M.V. KURASHEV, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1960, 130, p. 1033.
133 - D.R. STEVENS et R.S. BOWMAN, Brevet américain 2.655.546 du 13 octobre 1953.
134 - J.F. OLIN et J.L. TETLEY, Brevet américain n° 2.337.123 du 21 décembre 1943.
135 - R.S. BOWMAN, D.R. STEVENS et W.E. BALDWIN, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, p. 87.

136 - J.F. OLIN, Brevet américain n° 3.014.079 du 19 décembre 1961.
137 - B.G. SOMERS et C.D. COOKS, J. Chem. Educ., 1955, 32, p. 312.
138 - G.H. STILSON, D.W. SAWYER et C.K. HUNT, J. amer. Chem. Soc., 1945, 67, p. 303.
139 - M.A. DALIN, R.E. SPIVAK et E.F. BURMISTROV, Azerb. Khim. Zh., 1960, 6, p. 2
140 - H. MEYER et K. BERNHAUER, Monatsh. Chem., 1929, 53-54, p. 721 à 752.
141 - V.N. IPATIEF, H. PINES et B.S. FRIEDMAN, J. amer. chem. Soc., 1938, 60, p. 2495.
142 - T. OKAZAKI, N. OKADA, Z. ISHIZAWA, Y.KASUGA, M. YOSHIOKA, Coal Tar. Jap., 1964, 16, p. 13 à 26.
143 - J.H. SIMONS, S. ARCHER, H.J. PASSING, J. amer. Chem. Soc., 1958, 60, p. 295
144 - C.A. BRAIDWORD, Brevet américain n° 2.523.939 du 26 septembre 1950.
145 - C.A. BRAIDWORD, Brevet anglais n° 640.485 du 19 juillet 1950.
146 - C.A. SEARS, J. Org. Chem., 1948, 13, p. 120.
147 - F.J. SOWA, H.D. HINTON et J.A. NIEUWLAND, J. amer. chem. Soc., 1933, 55, p. 3402.
148 - F.J. SOWA, H.D. HINTON et J.A. NIEUWLAND, J. amer. chem.,Soc., 1933, 55, p. 5077.
149 - F.J. SOWA, G.F. HENNION et J.A. NIEUWLAND, J. amer. chem. Soc., 1935, 57, p. 709.
150 - F.J. SOWA, H.D. HINTON et J.A. NIEUWLAND, J. amer. chem. Soc., 1932, 54, p. 2019.
151 - A.V. TOPCHIEV et B.M. TUMERMAN, Trudy. Moskov Neft. Inst., 1958, 23, p. 9.
152 - W.N. AXE, Brevet américain n° 2.544.818 du 13 mars 1951.
153 - Y.M. PAUSHKIN, A.V. TOPCHEV et M.A. KURASHEV, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1960, 130, p. 1033.
154 - A.V. TOPCHIEV, M.A. KURASHEV et Y.M. PAUSHKIN, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R Otdel. Khim. Nauk., 1961, p. 307.
155 - F. BRYNER, Brevet américain, n° 2.655.547 du 13 Octobre 1953.
156 - F. BRYNER, Brevet anglais, n° 725.873 du 9 mars 1955.
157 - V.M. BULS et R.S. MILLER, Brevet américain n° 2. 923.745 du 2 février 1960.
158 - I.P. TSUKERVANIK et Z.N. NAZAROWA, Zh. Obshch. Khim., 1937, 7, p. 623.
159 - A. LIEBMANN, Ber., 1881, 14, p. 1842.
160 - A. LIEBMANN, Ber., 1882, 15, p. 150.
161 - M. SENKOWSKI, Ber., 1891, 24, p. 2974.
162 - A. GUREWITSCH, Ber., 1899, 32, p. 2424.
163 - Brevet anglais n° 906.269 du 19 septembre 1962.
164 - R. STROH et R. SEYDEL, Prevet allemand n° 1.044.825 du 27 novembre 1958.
165 - R. STROH, R. SEYDEL et W. HAHN, Angew. Chem., 1957, 69, p. 699.
166 - Brevet anglais, n° 776.204 du 5 juin 1957.
167 - M.F. BERNY et R. PERRIN, C.R. Acad. Sci., 1967, 264, p. 1734.
168 - M.F. BERNY, Bull. Soc. chim., 1969, 3, p. 973.
169 - S. SKRAUP, Brevet allemand n° 489.364 du 11 juillet 1927.
170 - S. SKRAUP, Brevet anglais, n° 293.753 du 6 septembre 1928.
171 - S. SKRAUP, K. SCHOLLKOPF et A. SERINI, Brevet américain n° 1.886.311 du 11 novembre 1932.
172 - REINISCHE KAMPFER FABRIK, Brevet allemand n° 586.150 du 18 octobre 1933.
173 - D.R. STEVENS et R.S. BOWMAN, Brevet américain n° 2.655.546 du 13 octobre 1953.
174 - Y.G. MAMEDALIEV et D.E. MISHIEV, Tr. Inst. Neft. Akad. Nauk. Azerb. S.S.S.R. 1958, 5, 138.
175 - M.B. NEUWORTH et E.A. DEPP, Brevet américain n° 2.836.627 du 27 mai 1958.
176 - G. PARC, Rev. Inst. Franç. Petrole, Ann. Comb. liq.) 1960, 15, p. 567.
177 - D.R. STEVENS, J. org. Chem., 1955, 20, p. 1232.
178 - D.R. STEVENS, Brevet américain n° 2.603.662 du 5 Juillet 1952.
179 - D.R. STEVENS, S.J. LIVINGSTONE, Brevet américain n° 2.297.588 du 29 septembre 1942.

180 - A.E. TCHITCHIBABINE, Ann. Chim., 1942, 17, p. 317.
181 - A.E. TCHITCHIBABINE, et C. BARKOWSKY, C.R. Acad. Sci., 1941, 213, p. 206.
182 - HOWARD et BLAGDEN, Brevet anglais, n° 200.151.
183 - HOWARD et BLAGDEN, Brevet allemand n° 400.969.
184 - A.E. TCHITCHIBABINE, Bull. Soc. chim., 1935, 5, p. 497.
185 - A.E. TCHITCHIBABINE, C.R. Acad. Sci., 1934, 198, p. 1239.
186 - H. HART et E.A. HAGLUND, J. org. Chem., 1956, 15, p. 396.
187 - D. GARDNER, M. PROKOFIEF, G. JUSOV et M. CASELLI, C.R. Acad. Sci., 1935, 200, p. 1114.
188 - S. MITSUI, H. YOSHINAGA, M. SUDZUKI, J. chem. Soc. Japan, 1943, 64, p. 1445.
189 - S.V. ZAVGORODNII et L.S. KHARCHENKO, Izvest. Vysshikh. Uchebn. Zavedenii Khim. Technol., 1963, 6, p. 795.
190 - F. BRYNER, Brevet américain n° 2.726.270 du 6 décembre 1955.
191 - A. BAUR, Ber., 1894, 27, p. 1614.
192 - R.C. HUSTON, J. amer. chem. Soc., 1924, 46, p. 2775.
193 - M.S. CARPENTER, Brevet américain, n° 2.064.885 du 1934.
194 - J. DI PIETRO, Brevet canadien n° 729.245 du 12 août 1963.
195 - R. LAMARTINE et R. PERRIN, Bull. Soc. chim., 1969, 2, p. 437.
196 - J. BASSUS, Thèse de Doctorat de Spécialité, Lyon, 16 juin 1967.
197 - R. PERRIN, Brevet Français n° 7.009.783 du 19 mars 1970.
198 - W. WEINRICH, Ind. Engng. Chem., 1943, 35, p. 264.
199 - G. BADDLEY, J. chem. Soc., 1944, p. 330.
200 - R.S. BOWMAN et D.R. STEVENS, J. org. Chem., 1950, 15, p. 1172.
201 - P. ARNOLD, Brevet américain n° 2.542.010 du 20 février 1951.
202 - H. HART et G. Von VOSBURG, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, p. 3179.
203 - V.I. ISAGULYANTS, V.N. TISHKOVA, N.A. FAVORSKAYA et R.O. OGANESYAN, Gubkina, 1958, 23, p. 42.
204 - R. KOSAKA, J. Soc. chem. Ind. Japan, 1931, suppl. 34, p. 10.
205 - Y. NAKAI, Bull. chem. Soc. Jap., 1930, 5, p. 136.
206 - B.W. JONES et M.B. NEUWORTH, Ind. Engng. Chem., 1952, 44, p. 2872.
207 - P.H. GIVEN, J. appl. chem., 1957, 7, p. 172 et p. 182.
208 - P.H. GIVEN, Chem. and Ind., 1956, p. 525.
209 - I. PIGMAN, E. DEL BEL et B.M. NEUWORTH, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, p. 6169.
210 - N.N. VOROZHTSOV, Brevet tchèque n° 93.953, 17 & 154, 1961.
211 - N.N. VOROZHTSOV et V.N. LISITSYN, Zh. Obshch. Khim., 1957, 27, p. 1770.
212 - N.N. VOROZHTSOV et V.N. LISITSYN, Brevet russe n° 97056, 1953.
213 - H. KOCHLÖFL, M. KRAUS et V. BAZANT, Coll. czech. chem. Comm., 1939, 24, p. 958.
214 - Brevet américain n°2.615.056
215 - Brevet américain n°2.551.628.
216 - Brevet américain n° 2.516.152.
217 - Brevet américain n° 2.553.538.
218 - H. HART, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, p. 1966.
219 - A.P. BOLTON, M.A. LANEWALA et P.E. PICKERT, J. org. Chem., 1968, 33, p. 3415.
220 - F.R.J. WILLEMSE, J. WOLTERS et E.C. KOOYMAN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1971, 90, p. 14.
221 - H.H. MEISSNER et F.E. FRENCH, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, p. 1000.
222 - A.S. HAY, J. org. Chem., 1965, 30, p. 3577.
223 - R. LAMARTINE, Thèse Doctorat de Spécialité, Lyon, 12 Juin 1967.
224 - F.R.J. WILLEMSE, J. WOLTERS et E.C. KOYMANN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1971, 90, p. 5.
225 - G. BERTHOLON, R. PERRIN, à paraître.
226 - M.F. BERNY et M.O. BEREST, Bull. Soc. chim., 1968, 11, 4709.
227 - J.E. GERMAIN, Catalytic conversion of hydrocarbons, Academic Press, New-York et Londre, 1969, p. 173.

228 - A. STREITWEISER, Molecular orbital theory for organic Chemist , J. WILEY, London et New York, 1961.
229 - P. LINDNER et O. MARTENSON, Theoret. chim. Acta, 1967, 7, p. 352.
230 - International Table of X Ray cristallography, The Kynoch Press, 1965, Vol. 3
231 - G. BERTHOLON et R. PERRIN, Brevet français n° 1.457.681 du 26 septembre 1966
232 - G. BERTHOLON et R. PERRIN, Bull. Soc. chim., 1967, p. 635.
233 - R. PERRIN, Bull. Soc. chim., 1963, p. 333.
234 - G. BERTHOLON et R. PERRIN, Bull. Soc. chim., 1964, 8, p. 1726.
235 - G. BERTHOLON et R. PERRIN, Bull. Soc. chim., 1966, p. 486.
236 - C. FILETTI, Gazz. chim. ital., 1886, 16, p. 113.
237 - P. DEMERSEMAN, R. REYNAUD, A. CHEUTIN, R. ROYER et P. RUMPF, Bull. Soc. chim., 1960, p. 1508.
238 - P. DEMERSEMAN, J.P. LECHARTIER, R. REYNAUD, A. CHEUTIN, R. ROYER et P. RUMPF Bull. Soc. chim., 1963, 11, p. 2559.
239 - A. BEHAL et M. TIFFENAU, Bull. Soc. chim., 1908, 3, p. 316.
240 - R.L. FRANK, R.E. BERRY et O.L. GHATULL, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, p. 3889.
241 - S.V. ZAVGORODNII , O.V. SIGOV et I.F. BAEV, Zh. Obshch. Khim., 1956, 28, p. 1279.
242 - L. BERT, Bull. Soc. chim., 19, 37, p. 1252 et 1397.
243 - I.P. TSUKERVANIK et Z.N. NAZAROVA, J. gen. Chem. U.R.S.S., 1937, 7, p. 623.
244 - M.J.S. DEWAR et N.D. PUTTNAM, J. chem. Soc., 1960, p. 959.
245 - M.J.S. CARPENTER, W.M. EASTER et T.F. WOOD, J. org. Chem., 1951, 16, p. 586
246 - A.F. SHEPARD, J.J. CARBONE et A.G. JACOBSON, Brevet anglais n° 796.639 du 18 juin 1958.
247 - A. ARNAUD, Diplôme d'Etudes Supérieures, Lyon, 23 Mars 1966.
248 - D.D. SHREWSBURY, Spectrochim. Acta, 1960, 16, p. 1294.
249 - YAO TANG LIN et KUANG TSAN WANG, J. Chinese Chem. Soc. (Taiwan), 1960, 7, p. 174.
250 - I.P. TSUKERVANIK et Z. N. NAZAROVA, J. gen. Chem. U.R.S.S., 1937, 7, p. 623
251 - N.M. CULLINANE et D.M. LEYSHAN, J. chem. Soc., 1954, p. 2942.
252 - G. BERTHOLON, M. GIRAY, R. PERRIN et M.F. VINCENT-FALQUET-BERNY, Bull. Soc. chim., 1971, 9, p. 3180.
253 - J.D. COX et G. PILCHER, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London et New York, 1970.
254 - R. LAMARTINE et R. PERRIN, Bull. Soc. chim., 1969, 2, p. 437.
255 - R. PERRIN, Bull. Soc. chim., 1964, 11, p.2374.
256 - R. PERRIN et P. ISSARTEL, Bull. Soc. chim., 1967, 3, p. 1083.
257 - L. ONSAGER, J. amer. Chem. Soc., 1936, 58, p. 1486.
258 - E.A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc., 1949, 45, p. 714.
259 - E.A. GUGGENHEIM et J.W. SMITH, Trans. Faraday Soc., 1950, 46, p. 394.
260 - G. BERTHOLON, Bull. Soc. chim., 1967, 8, p. 2977.
261 - G.A. OLAH, P.W. WESTERMAN, Y.K. MO et G. KLOPMAN, J. amer. chem. Soc. 1972, 94, p. 7859.
262 - G.A. OLAH et S.J. KUHN, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, p. 6541.
263 - G.R. HOWE, J. chem. Soc., 1971, p. 981 et p. 984.
264 - E.L. MOTELL, W.H. FINK et J.L. DALLAS; Tetrahedron, 1972, 29, p. 3503.
265 - G.A. OLAH, Friedel-Crafts Chemistry, J. Wiley et Sons, New-York, London, Sydney, Toronto, p. 973, p. 462.

Vu
Les membres du jury:



Vu et approuvé.
Le Directeur de l'U.E.R.
de CHIMIE-BIOCHIMIE,

Vu et accordé le permis d'imprimer.
Lyon, le 18 février 1974
Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN